VILNIAUS UNIVERSITETO
MATEMATIKOS-GAMTOS FAK. LEIDINYS

K. DAUKŠAS

KIEKYBINĖ ANALIZĖ

VILNIUS 1941

230121

VILNIAUS UNIVERSITETO
MATEMATIKOS-GAMTOS FAK. LEIDINYS

K. DAUKŠAS

KIEKYBINĖ ANALIZĖ

VILNIUS ⊙ Spaudė kooperatinė „Raidės" spaustuvė ⊙ 1941

PRAKALBA

Ši knyga skiriama studentams, dirbantiems kiekybinės analizės laboratorijoje. Ji apima svarbesnius ir praktiškesnės reikšmės turinčius kiekybinės analizės skyrius, todėl ja galės pasinaudoti ne tik mokomosios, bet ir technikinės laboratorijos.

Rašant, daugiausia dėmesio kreipta į technikinę ir metodinę dalyko pusę. Teorija paliesta tik tiek, kad būtų suprantami patys metodai.

Knygos gale įdėti vandens ir trąšų analizių aprašymai neįeina į kiekybinės analizės uždavinius. Jie pateikti tik todėl, kad jų pobūdis yra grynai cheminis ir kiekvienai laboratorijai tenka juos atlikinėti.

Dažnai vartojamas § pažymėjimas šioje knygoje pakeistas poskyriu, sutrumpinus jį į psk. Vietoje įprasto kubinio centimetro, žymimo cm^3 arba ccm čia visur vartojamas mililitras, sutrumpintas į ml, nes tatai yra teoriškai teisingiau ir praktiškai patogiau.

Knygą rašant, naudotasi analizinės chemijos literatūroje žinomais A. ir B. Biltz'ų, H. Basset'o, Berl Lunge's, F. P. Treadwell'io, B. F. Gildebrand'o ir G. E. Lendel'io, H. A. Tananaev'o, A. Classen'o, D. Joy'o ir kai kuriais kitais kiekybinės analizės vadovėliais.

K. Daukšas

TURINYS

pusl.

Įžanga 1

I Skyrius

Svarbesnės laboratorinės manipuliacijos

1. Šildymas ir garinimas 4
2. Džiovinimas ir kaitinimas 5
3. Indų valymas 7
4. Tirpalų gaminimas 8
5. Sieros vandenilio, anglies dioksido ir vandenilio gaminimas . . . 10
6. Precizinės svarstyklės 12

II Skyrius

Svorio analizė

7. Svorio analizės supratimas ir nustatymo eiga 16
8. Medžiagos pasvėrimas 17
9. Tirpinimas 18
10. Elektrolitų nuosėdos 19
11. Hidroksidų nuosėdos 23
12. Sulfidų nuosėdos 25
13. Nuosėdų tinkamumas 28
14. Nusėdinimas 30
15. Filtrai ir filtravimas 33
16. Perplovimas 37
17. Pastovus svoris 38
18. Nuosėdų džiovinimas ir deginimas 39
19. Duomenų apskaičiavimas 40

III Skyrius

Atskiri nustatymai svorio metodu

A. Nustatymai be nusėdinimo

20. Drėgmė 43
21. Nuostolis kaitinant 44

pusl.
22. Šarminių metalų chloridai 44
23. „ „ arba mangano sulfatai 45
24. „ „ karbonatai, hidroksidai arba oksidai 46

B. Kristalinės nuosėdos

25. Sulfatai 47
26. Baris 49
27. Švinas 50
28. Kalcis 52
29. Fosfatai 53
30. Magnis 54
31. Manganas 55
32. Cinkas 56
33. Arsenatai 57
34. Nikelis 58

C. Amorfinės nuosėdos

35. Geležis 59
36. Aliuminis 60
37. Sidabras 61
38. Halogenidai 62
39. Varis 63

D. Sulfidai

40. Varis (pasveriama CuO) 64
41. Varis (pasveriama Cu_2S). Rosé metodas 66
42. Gyvsidabris 67
43. Alavas 68
44. Arsenitai 69
45. Stibis 70
46. Manganas 72
47. Cinkas 74

IV Skyrius

Elektrolizė

48. Elektrolizės supratimas 75
49. Įtampa 76
50. Srovė 80
51. Srovės šaltiniai 81
52. Elektrodai 83
53. Elektrolizuojami tirpalai 84

pusl.

54. Vario nustatymas sulfate 85
55. „ „ nitrate 87
56. „ „ amoniakiniame tirpale 88
57. Sidabras 89
58. Nikelis arba kobaltas 90
59. Geležis 91
60. Cinkas 92
61. Švinas 93

V Skyrius

Tūrio analizė

62. Tūrio analizės supratimas 95
63. Matavimo indai 96
64. Tirpalai 101
65. Titravimas 104
66. Duomenų apskaičiavimas 106

VI Skyrius

Neutralinimo metodai

(Alkalimetrija ir acidimetrija)

67. Vandenilio ionų koncentracija ir P_H 109
68. $[H^+]$ ir P_H apskaičiavimas prask. tirpaluose 111
69. Indikatoriai 116
70. Indikatoriaus pasirinkimas 120
71. Štandartinio ir titruotų tirpalų pagaminimas 127

VII Skyrius

Rūgščių ir šarmų nustatymai

72. Stiprios rūgštys ir stiprūs šarmai 130
73. Halogenų vandeniliai, sieros ir azoto rūgštys 130
74. Šarminių ir žemės šarminių metalų hidroksidai ir oksidai . . . 132
75. Amoniakas, hidrazinas ir hidroksilaminas (silpni šarmai) . . . 133
76. Silpnos rūgštys 133
77. Acto ir skruzdžių rūgštys 133
78. Orto fosforo rūgštis 134
79. Boro rūgštis 134
80. Šarminių metalų ir silpnų rūgščių druskos 135
81. Natrio, kalio ir amonio karbonatai ir boraksas 136
82. Šarminių metalų hidroksidų ir karbonatų mišinys 136
83. Šarminių metalų hidroks. ir karbonatų mišinys pagal Warder'io metodą 138

pusl.

84. Šarminių metalų karbonatų ir hidrokarbonatų mišinys 140
85. Šarminių metalų karbonatų ir hidrokarbonatų mišinys pagal Warder'io metodą 142
86. Amonio druskos 143
87. Žemės šarminių metalų druskos 145
88. Magnio ir žemės šarminių metalų druskų mišinys 146
89. Magnio druskos 146
90. Sunkiųjų metalų oksidai, hidroksidai ir karbonatai 147
91. Šarminių metalų sulfatai 147

VIII Skyrius

Oksidimetrija

92. Oksidimetrijos supratimas ir klasifikacija 149
93. Štandartinio oksalato ir titruoto permanganato tirpalo pagaminimas . 150
94. Permanganatai 151
95. Oksalatai 152
96. Vandenilio peroksidas 152
97. Nitritai 153
98. Geležies nustatymas pagal Marguerit'o metodą 153
99. Kalcio druskos 154
100. Štandartinio kalio bromato tirpalo pagaminimas 155
101. Stibio, arseno ir alavo druskos 156

IX Skyrius

Jodometrija

102. Jodometrijos supratimas ir indikatoriai 157
103. Štandartinio jodo ir titruoto tiosulfato tirpalo pagaminimas . . . 159
104. Tiosulfatai 160
105. Jodas 161
106. Chromatai ir bichromatai 161
107. Arsenitai 162
108. Sieros vandenilis 162
109. Chloras ir bromas 163
110. Perkarbonatai, perboratai, persulfatai 164
111. Ca, Sr, Ba, Mg ir Zn peroksidai 164

X Skyrius

Nusėdinimo metodai

112. Nusėdinimo metodų supratimas ir štandartinių bei titruotų tirpalų pagaminimas 165
113. Sidabras ir chloridai pagal Gay-Lussac'o metodą 167

pusl.
114. Sidabras ir rodanidai pagal Volhard'o metodą 168
115. Chloridai pagal Mohr'o metodą 169
116. Chloridai bromidai ir jodidai pagal Volhard'o metodą 170
117. Orto fosfatai 171

XI Skyrius

Kolorimetrija

118. Kolorimetrijos supratimas 173
119. Spalvos intensyvumo lyginimo metodai 175
120. Kolorimetrinio nustatymo eiga 178
121. Geležies nustatymas dimetiliu glioksimu 178
122. Geležies nustatymas rodanidu 179
123. Geležies nustatymas salicilo rūgštimi 180
124. Švino nustatymas sieros vandeniliu 181
125. Švino nustatymas kalio chromatu 183
126. Varis 183
127. Fosfatai 184
128. Amoniakas 185
129. Nitratai 186
130. Nitritų nustatymas dimetiliu anilinu 187
131. Nitratų nustatymas Griess'o reagentu 187
132. Vandenilio peroksidas 188

XII Skyrius

Nustatymai absorbuojant dujas

133. Anglies dioksidas 190
134. Vanduo 192
135. Amonio druskos 194
136. Nitratai 196
137. Vandenilio peroksidas 198
138. Deguonis 199

XIII Skyrius

Spalvotų (vario) lydinių analizė

139. Lydinių analizės charakteristika 201
140. Vario lydiniai 202
141. Vario ir cinko lydiniai (misingis). Svorio metodas 203
142. Vario ir cinko lydinių elektrolizė 205
143. Vario nustatymas tūrio metodu 206
144. Vario, cinko ir švino lydiniai. Svorio metodas 206
145. Vario, cinko ir švino lydinių elektrolizė 208

pusl.
146. Vario, cinko, švino ir alavo lydiniai (bronza) 208
147. Vario, cinko, švino, alavo ir fosforo lydiniai. Fosforinė bronza . . 210
148. Vario ir fosforo lydiniai 212
149. Vario ir aliuminio arba magnio lydiniai 212

XIV Skyrius

Sidabro ir nikelio lydinių analizė

150. Sidabro ir nikelio lydiniai 214
151. Sidabro ir vario lydiniai. Svorio metodas 215
152. Sidabro ir vario lydinių elektrolizė 215
153. Nikelio ir vario lydiniai. Svorio metodas 216
154. Nikelio ir vario lydinių elektrolizė 217
155. Nikelio, vario ir cinko lydiniai. Svorio metodas 217
156. Nikelio, vario ir cinko lydinių elektrolizė 219
157. Nikelio, vario ir mangano (geležies) lydiniai 220
158. Nikelio, vario, cinko ir mangano (geležies) lydiniai 221

XV Skyrius

Lengvųjų lydinių analizė

159. Aliuminio lydiniai 223
160. Duraliuminis, magnalis 224
161. Kolorimetrinis vario nustatymas 227
162. Techninis aliuminis 227
163. Aliuminio, vario ir cinko (silicio) lydiniai. Deward'o lydinys . . . 228

XVI Skyrius

Švino ir alavo lydinių analizė

164. Sunkieji lydiniai 230
165. Švino ir alavo lydiniai 231
166. Alavo ir fosforo lydiniai 232
167. Alavo, švino, stibio ir vario lydiniai (babitas) 233
168. Alavo, stibio ir arseno lydiniai 237
169. Alavo, švino ir bismuto lydiniai. Rosé lydinys 240
170. Alavo, švino, bismuto ir kadmio lydiniai. Wood'o lydinys . . . 242

XVII Skyrius

Geležies lydinių analizė

171. Geležies lydiniai 243
172. Kalamoji geležis, paprastas plienas ir ketus 244
173. Fosforo nustatymas molibdato metodu 249

pusl.
174. Kolorimetrinis mangano nustatymas 251
175. Sieros nustatymas pagal Šulte's metodą 252
176. Kolorimetrinis sieros nustatymas 254
177. Chromo, nikelio ir mangano plienas 256
178. Kolorimetrinis nikelio arba kobalto nustatymas 259
179. Kolorimetrinis chromo nustatymas 260
180. Vanadžio ir volframo plienas 261
181. Molibdeno plienas 265
182. Silicio nustatymas ferosilicyje 268
183. Chromo nustatymas ferochrome 269
184. Chromo nikelis 270

XVIII Skyrius

Karbonatų ir oksidų analizė

185. Mineralų analizės charakteristika 276
186. Karbonatai ir oksidai 278
187. Dolomitas, kalkakmenis, kreida 279
188. Kalcio nustatymas tūrio metodu 281
189. Magnezitas 284
190. Vario karbonatas (malachitas) 286
191. Švino karbonatas (švino dažai, cerusitas) 286
192. Geležies špatas 287
193. Geležies oksidai (hematitas, magnetitas) 289
194. Geležies nustatymas pagal Cimmermann'o-Reinhardt'o metodą . . 291
195. Geležies ir aliuminio (chromo ir titano) atskyrimas acetato metodu . 292
196. Boksitas 294
197. Chromo nustatymas okside ir chromite 296

XIX Skyrius

Silikatų analizė

198. Silikatai 297
199. Rūgštyse tirpstantieji silikatai. Cementas, volastonitas 299
200. Geležies atskyrimas nuo aliuminio 302
201. Kalio (amonio) atskyrimas nuo natrio platinato metodu 304
202. Rūgštyse netirpstantieji silikatai. Granitas, molis, stiklas 306
203. Specialūs stiklai 308
204. Silikatai su titano, mangano ir fosforo junginiais 310
205. Kolorimetrinis titano nustatymas 311
206. Nikelio, mangano ir chromo silikatai 312

XX Skyrius

Sulfidų analizė

207. Sulfidai 313
208. Piritas 314

pusl.

209. Chalkopiritas 315
210. Sfaleritas 316
211. Galenitas 319
212. Cinoberis 321
213. Auripigmentas, realgaras 322
214. Arsenopiritas 324
215. Antimonitas 325
216. Bulanžeritas, burnonitas 326
217. Kilindritas 329
218. Kobalto (arseno) sulfidai 329
219. Nikelio sulfidai 332
220. Tiodruskos (tetraedritas) 333
221. Sieros nustatymas pagal Eška's metodą 334

XXI Skyrius

Įvairūs mineralai ir druskos

222. Gipsas 335
223. Ilmenitas 336
224. Volframitas, šeelitas 338
225. Franklinitas, cinkitas 339
226. Žemės šarminių metalų atskyrimas. Bario ir stroncio mineralai ir druskos 340
227. Halogenų atskyrimas. Halogenidų mišiniai 343

XXII Skyrius

Įvairios medžiagos

228. Vandens analizė 346
229. Trąšos 359
230. Kalio trąšos 361
231. Azoto trąšos 362
232. Fosforo trąšos 364

XXIII Skyrius

Lentelės

1. Rūgštys ir amoniakas 9
2. Nuosėdų tirpingumas prie 18° 21
3. Hidroksidų atsiradimas ir P_H 24
4. Sulfidų konstantos 27
5. Skilimo potencialai 76
6. Normaliniai potencialai 77
7. Pataisos litrinei kolbai 100
8. Silpnų rūgščių ir šamrų disociacijos konstantos 116

pusl.

9. Indikatoriai 118
10. Vandens garų spaudimas 198
11. Vario lydinių sudėtis 203
12. Sidabro ir nikelio lydinių sudėtis 214
13. Aliuminio lydinių sudėtis 223
14. Švino ir alavo lydinių sudėtis 230
15. Geležies lydinių sudėtis 243
16. Karbonatų ir oksidų sudėtis 279
17. Silikatų sudėtis 298
18. Sulfidų sudėtis 313
19. Vandens sudėtis 347
20. Vandens analizės duomenų patikrinimas 348
21. CO_2 tirpingumas 350
22. CO_2 titravimo pataisos 352
23. Trąšų sudėtis 360
24. Dažniau vartojami junginiai 369
25. $[H^+]$ perskaičiavimas į P_H 374
26. H_2SO_4 lyg. svoris ir konc. prie 15° 375
27. Rūkst. H_2SO_4 lyg. svoris ir konc. prie 20° 376
28. HCl lyg. svoris ir konc. prie 15° 376
29. HNO_3 lyg. svoris ir konc. prie 15° 377
30. H_3PO_4 lyg. svoris ir konc. prie 20° 378
31. $HClO_4$ lyg. svoris ir konc. prie 15° 378
32. CH_3COOH lyg. svoris ir konc. prie 20° 379
33. HCOOH lyg. svoris ir konc. prie 20° 380
34. NaOH lyg. svoris ir konc. prie 15° 380
35. KOH lyg. svoris ir konc. prie 15° 381
36. NH_4OH lyg. svoris ir konc. prie 15° 381
37. CH_3OH lyg. svoris ir konc. prie 15° 382
38. C_2H_5OH lyg. svoris ir konc. prie 15° 383
39. Atominiai svoriai 1941 metams 384
40. Faktoriai 385

Žodžių rodyklės 387

Įžanga

Kiekybinės analizės tikslas yra medžiagos sudedamųjų dalių kiekio suradimas, kitaip sakant, medžiagos kiekybinis nustatymas. Kiekvienas nustatymas remiasi kuria nors nustatomosios medžiagos arba jos dalies reakcija, arba reakcijos produktų savybėmis. Pavyzdžiui, tirpale esančią trivalentę geležį (Fe^{+++}) kiekybiškai galima nustatyti: (1) nusėdinus amoniaku $Fe(OH)_3$ pavidale, (2) redukavus elektros srove, išskirti ant katodo kaip metalą, (3) pridėjus tirpalan rodanido ionų ir pavertus ją spalvotu $Fe(CNS)_3$ junginiu; iš nusidažymo intensyvumo galima spręsti apie geležies kiekį.

Esantį tirpale natrio hidroksido kiekį galima nustatyti iš suvartoto neutralinimo metu rūgšties kiekio.

Skirstydami kiekybinę analizę pagal glūdinčius jos pagrinde cheminius principus, gautume šiuos metodus: 1) nusėdinimo, 2) redukcijos—oksidacijos, 3) fotometrijos ir 4) neutralizacijos.

Kiekybinė analizė yra perdėm praktiškas mokslas, todėl jos metodai klasifikuojami ne pagal jų principus, bet pagal jų techninį arba praktišką atlikimą. Tokiu būdu gaunami šie svarbiausieji skyriai: 1) svorio analizė arba gravimetrija, 2) elektrolizė, 3) tūrio analizė arba volumetrija, 4) kolorimetrija ir 5) analizė atpalaiduojant dujas.

Seniausias ir svarbiausias skyrius yra svorio analizė, nes jos metodais galima naudotis beveik kiekvienu atveju, ko negalima pasakyti apie kitus skyrius.

Visuose analizės metoduose yra, daugiau ar mažiau, painių manipuliacijų. Juos atliekant, lengva syklysti. Dėl tos priežasties kiekvienas nustatymas atliekamas ne mažiau kaip du kartus, kitaip sakant, lygiagrečiai. Juo daugiau kartų atliktas nustatymas

ir juo labiau jų rezultatai sutampa, juo patikimesniais laikomi duomenys.

Kiekybinėje analizėje laikomasi taisyklės, kad vieną kartą atliktas nustatymas yra joks nustatymas.

Kalbėdami apie nustatymo metodus, mes susiduriame su tikslumo ir griežtumo sąvokomis. Sakysime, turime tirpale 0,5000 gr natrio chlorido. Nustatę jo kiekį kuriuo nors vienu metodu keturis kartus, gauname šiuos duomenis:

pirmą	kartą	— 0,5004 gr,
antrą	„	— 0,5001 „
trečią	„	— 0,5008 „
ketvirtą	„	— 0,5003 „
vidurkis		— 0,5004 gr.

Nustatyta 0,0004 gr per daug; tatai sudaro:

$$\frac{0{,}0004}{0{,}5} \cdot 100 = 0{,}08\%.$$

Nustatymo tikslumas šiuo atveju būtų 0,0004 gr arba 0,08%. Gautieji duomenys svyruoja tarp 0,5001 ir 0,5008 gr. Tatai sudaro 0,0007 gr. Pusė svyravimo ampliudės būtų:

$$\frac{0{,}0007}{2} = 0{,}00035 \text{ gr arba}$$

$$\frac{0{,}00035}{0{,}5} \cdot 100 = 0{,}07\%.$$

Metodo griežtumas būtų 0,00035 gr arba 0,07%. Iš šio pavyzdžio matome, kad nustatymo tikslumu laikoma duomenų vidurkio reikšmės nukrypimas nuo paimto analizei kiekio, o metodo griežtumu reikia laikyti pusę duomenų svyravimo amplitudės.

Tikslumas ir griežtumas pareina nuo nustatomos medžiagos kiekio ir dažniausiai reiškiami nuošimčiais. Kiekvieno analitiko uždavinys yra kiek galint tiksliau atlikti nustatymą. Pakankamo tikslumo galima pasiekti pasirinkus griežtą metodą. Vienas ir tas pats metodas vienam gali pasirodyti griežtu ir duoti tikslių duomenų, o kitam—visai netinkamu. Sugebėjimas pasirinkti tinkamiausį metodą ir pagal jį atlikti nustatymą yra brangintina, individuali savybė. Ją turi, deja, ne visi chemikai. Be to, reikia nepamiršti, kad

metodai yra taip pat žmonių sukurti ir turi tam tikrų specifinių savybių. Dėl tos tatai priežasties ir gabus analitikas dažnai vieno ar tai kito metodo nemėgsta ir juo dirbti vengia.

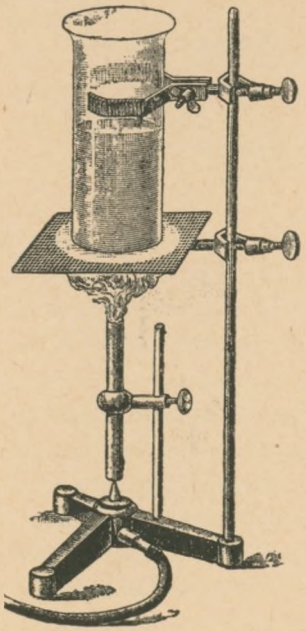
Kiekvieną nustatymą galima atlikti keliais įvairiais metodais. Reikia tačiau pasakyti, kad daug naudingiau yra nuodugniai išstudijuoti vieną kurį metodą negu paviršutiniškai susipažinti su keliais. Be specifinių to ar kito metodo manipuliacijų, tenka analitikui atlikti veiksmų, daugiau ar mažiau bendrų visiems metodams. Tos bendros manipuliacijos yra charakteringos kiekvienai kiekybinės analizės laboratorijai.

I SKYRIUS

SVARBESNĖS LABORATORINĖS MANIPULIACIJOS

1. Šildymas ir garinimas

Skysčių šildymas tam tikroje temperatūroje atliekamas stiklinėse ir porceleno lėkštėse ant vandens tynės arba ant asbestuoto tinklelio (1 fig.). Garinimas atliekamas taip, kad esantis stiklinėje arba lėkštėje skystis nevirtų ir netykštų. Jei būtinai reikia skystis užvirinti, tad imamas didesnis indas ir, be to, dar uždengiamas žemyn įgaubtu laikrodžio stiklu, kad taškomi skysčio lašai netykštų iš indo. Skysčiai greičiau garuoja lėkštėje negu stiklinėje, ypač, jei lėkštė giliai vandens tynėje įleista. Todėl norint didesnį vandens kiekį išgarinti, visada imama lėkštė.



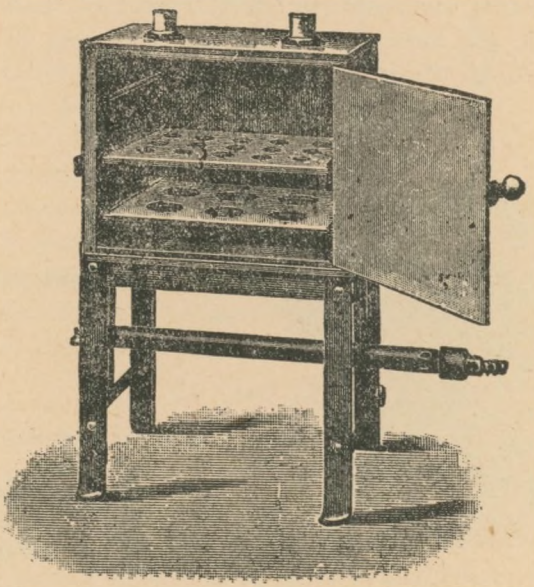
1 fig.

2 fig.

Stiklinės vartojamos dažniausiai 100 — 250 ml, o lėkštės 50 — 250 ml talpumo. Stiklinės ir lėkštės vartojamos tik su snapeliais, nes tada iš jų patogiau išpilti skystį. Jei norima garinti stiklinėje, tad ji statoma ant dviejų asbestuotų tinklelių, įterpus tarp jų farforinį trikampį. Degiklio liepsną reikia taip nureguliuoti, kad skystis garuotų, bet nevirtų. Indai, iš kurių garinama, neuždengiami. Jei yra pavojaus, kad gali patekti dulkių arba tinko iš lubų, tad viršum indo pritaisomas tam tikras stiklinis apverstas piltuvas (2 fig.). Rūgščių ir amoniako tirpalai garinami tik traukos spintose.

2. Džiovinimas ir kaitinimas

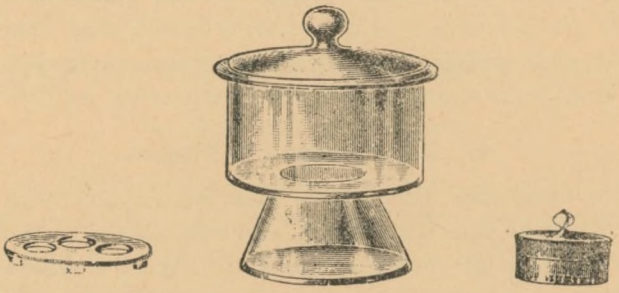
Kietos medžiagos džiovinamos tada, kai norima iš jų pašalinti drėgmę. Kalbant apie džiovinimą, turi būti aiškiai nurodomos sąlygos, prie kurių tai atlikta ar norima atlikti. Pavyzdžiui, džiovinama gali būti prie bet kurios, bet tiksliai apibrėžtos temperatūros, atdarame inde, iki pastovaus svorio, ar tik tam tikrą laiką, sakysime, 1 val, 3 val ir t. t. Laikas taip pat kiek galima tiksliau nusakomas. Džiovinimas įvairiose sąlygose duoda nevienodus duomenis.



3 fig.

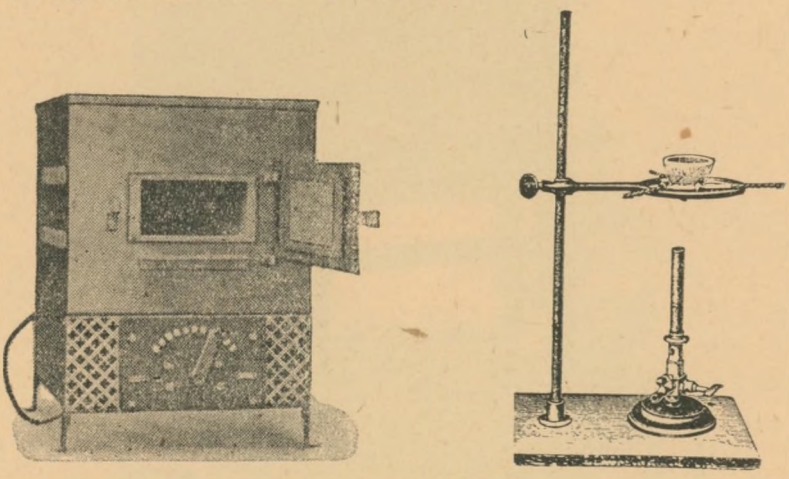
Džiovinamoji medžiaga dedama į džiovinimo lėkštę, svėrimo stiklelį ar net tiglį (3 fig.) ir laikoma džiovinimo spintoje, šildomoje dujomis ar elektra, dažniausiai prie 100—105°.

Džiovinti galima ir eksikatoriuje ant kalcio chlorido, sieros rūgšties ar kitos kurios, vandens garus sugeriančios, medžiagos (4 fig.). Džiovinimui pagreitinti iš eksikatoriaus kartais išsiurbiamas oras ir sumažinamas spaudimas. Sumažinus spaudimą, greičiau vyksta garavimas.



4 fig.

Džiovinimas eksikatoriuje trunka paprastai ilgą laiką ir todėl juo naudojamasi tik tuo atveju, kai džiovinamoji medžiaga nepakelia aukštesnės temperatūros. Reikia pažymėti, kad džiovinimas eksikatoriuje ant konc. sieros rūgšties kambario temperatūroje maždaug atitinka džiovinimą ore prie 100°.



5 fig.

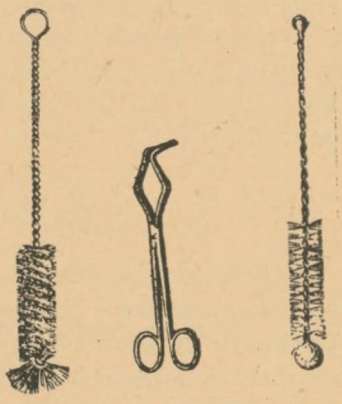
K a i t i n i m a s. Kaitinama paprastai tiglyje Bunzeno degikliu, pučiamuoju degikliu ar elektros (kaitinimo) krosnyje (5 fig.). Kaitinant degikliu, tigliai statomi į farforinį trikampį stovo žiede.

Kaitinti pradedama palengva, maža liepsna. Dar geriau, jei liepsna judinama. Staiga įkaitintas tiglis gali trūkti. Pradėjus tigliui kaistį ir raudonuoti, degikliu paleidžiama pilna dujų srovė, ir jis pastatomas po tigliu taip, kad tiglių liestų tik viršutinė liepsnos dalis. Be to, reikia žiūrėti, kad liepsna nerūktų, kad nebūtų balta. Tigliui aprūkus, sunku pašalinti nuo jo suodžius. Pabaigus kaitinimą, degiklis atimamas, ir laukiama, kol tiglis nustoja raudonavęs. Tuo laiku degiklio liepsnoje pašildomi galai replių, kuriomis tiglis nuimamas ir dedamas eksikatoriun galutinai ataušti.

Jei iš kaitinamos medžiagos nuodingos dujos neatsipalaiduoja, tad kaitinimas atliekamas ant laboratorinio stalo. Jei kaitinama elektros krosnyje, tad tiglis įdedamas šalton krosnin, ir tik tada įjungiama srovė. Tigliui nustojus raudonuoti, jis išimamas pakaitintomis replėmis (6 fig.).

Karštas tiglis eksikatoriun įdedamas taip, kad neliestų eksikatoriaus sienelių.

Jei kaitinamoji medžiaga yra drėgna, tad ji pirma išdžiovinama ir tik po to kaitinama. Staiga pakaitinta drėgna medžiaga atsiradusių garų dažnai išmetama iš tiglio.



6 fig.

Jei kaitinamoji medžiaga atpalaiduoja dujas (CO_2), tad ją kaitinti reikia pradėti l a b a i i š l ė t o pridengtame tiglyje Bunzeno degikliu. Tiglis įkaitinamas per 10—15 min ir po to pernešamas elektros krosnin.

3. Indų valymas

Tirpstančiomis medžiagomis užteršti indai valomi, išplaunant juos vandeniu ir ištrinant šepečiu (6 fig.). Tirpstančios rūgštyse medžiagos pašalinamos druskos rūgštimi, kurią išplovus taip pat ištrinama šepečiu. Riebalai išplaunami šaltu šarmų ar kalio permanganato tirpalu arba šildant su kalio bichromato tirpalu sieros rūgštyje.

Matavimo indų (biurečių, pipečių, kolbų) šildyti negalima; jie valomi skalaujant juos druskos rūgštimi arba natrio karbonato tirpalu, į kurį įdedami filtruojamo popierio gabaliukai.

Vienu ar kitu būdu išvalyti indai išplaunami paprastu vandeniu, kuris pašalinamas, 2—3 kartus perplaunant juos nedideliu destiliuoto vandens kiekiu. Išplauti stiklo ar porceleno indai laikomi spintoje apversti arba uždengti, kad nepridulkėtų.

Ypatingai atsargiai valomi platininiai indai. Platinai kenkia palaidi halogenai, stiprūs šarmai, druskos ir azoto rūgščių mišinys, palaidas fosforas, arsenas, silicis, anglis ir beveik visi palaidi metalai. Todėl platinos negalima valyti skysčiais, turinčiais palaidų halogenų ar galinčiais juos išskirti ($HCl + KMnO_4$, $HCl + HNO_3$). Platininiuose induose negalima kaitinti šarmų ir palaidų metalų. Pačių indų negalima kaitinti rūkstančia balta liepsna. Balta liepsna turi daug anglies, kuri taip pat gadina platiną. Platina valoma: (1) gryna druskos ar azoto prask. rūgštimi, bet ne jų mišiniu, (2) lydant natrio karbonatą, kalio hidro- ar pirosulfatą arba boraksą, (3) garinant fluoro vandenilio rūgštį su dviem lašais H_2SO_4.

Vartojant geležies junginius, platina užsiteršia geležimi, kuri pašalinama, laikant tiglyje konc. druskos rūgštį kartais tik per ilgą laiką (10—30 val). Dėl platinos minkštumo negalima jos mechaniškai valyti.

4. Tirpalų gaminimas

Kiekybinėje analizėje vartojami įvairūs rūgščių, šarmų ir druskų vandeniniai ir kartais alkoholiniai tirpalai. Tirpalus charakterizuoja jų koncentracija, t. y. ištirpusios medžiagos kiekis tūrio vienete. Tirpalo koncentracija reiškiama: 1) svorio nuošimčiais, t. y. ištirpusios medžiagos gramų kiekis šimte gramų tirpalo, 2) tūrio nuošimčiais — ištirpusios medžiagos ml kiekis, šimte ml tirpalo, 3) normalingumu, t. y. gramekvivalentų kiekis viename litre, 4) gram-molekulių kiekiu litre (moliniai tirpalai).

Darbui vartojami koncentruoti ir praskiesti tirpalai. Praskiesti tirpalai būna įvairių koncentracijų ir jie gaminami pagal reikalą. Dažnai pakanka tik apytikriai žinoti vartojamo tirpalo koncentraciją, todėl, gaminant tirpalus, dažnai nėra reikalo tirpinamąją medžiagą tiksliai sverti ir tirpiklio tūrį tiksliai matuoti. Sveriama ne precizinėmis svarstyklėmis, bet paprastomis, ir matuojama ne matavimo kolbomis, bet matavimo cilinderiais. Dažnai sutinkamą pavadinimą p u s i a u p r a s k i e s t a s reikia suprasti kaip vieną dalį koncentruoto tirpalo su viena vandens dalimi (1 : 1) mišinį. Druskos, azoto, sieros rūgščių ir amoniako koncentruoti tirpalai

perkami ir jų gamintis netenka. Koncentruoti druskų tirpalai gaminami tirpinant reikiamos medžiagos tiek, kiek tik tirpsta. Tirpimui pagreitinti maišoma stikline lazdele ir šildoma.

Skysčių praskiesti tirpalai gaminami praskiedžiant koncentruotus jų tirpalus. Taip gaminami rūgščių ir amoniako tirpalai. Druskų ir šarmų praskiesti tirpalai pagaminami tirpinant tam tikrą reikiamos medžiagos kiekį vandenyje, eventualiai alkoholyje.

Norint pagaminti vieną ar kitą praskiesto tirpalo kiekį, visų pirma apskaičiuojama, kiek reikia paimti sausos medžiagos arba koncentruoto jos tirpalo (svorį, tūrį), kad, atitinkamai jį praskiedus, būtų gautas reikiamas tirpalas. Praskiesti rūgščių ir amoniako tirpalai gaminami iš perkamų koncentruotų tirpalų, kurių koncentracija ir lyginamasis svoris būna butelių etiketėse pažymėti.

Rūgštys ir amoniakas

PAVADINIMAS	Koncentracija	Lyg. svoris
Druskos rūgštis	23 % HCl,	1,12
Rūkstanti druskos rūgštis	37 % „	1,19
Sieros rūgštis	96 % H_2SO_4	1,84
Bespalvė azoto rūgštis	32 % HNO_3	1,2
Geltona „ „	65 % „	1,4
Rūkstanti „ „	94 % „	1,5
Amoniakas	25 % NH_3	0,9

1 lentelė

Pavyzdžiai:

1. Reikia pagaminti 500 gr, t. y. apie 500 ml, 5% natrio hidroksido tirpalo.

Reikiamas NaOH kiekis (X_1) surandamas iš proporcijos:

$$X_1 : 500 = 5 : 100;$$

$$X_1 = \frac{500.5}{100} = 25 \text{ gr NaOH.}$$

Pasvėrus 25 gr natrio hidroksido ir ištirpinus 475 ml vandens gaunamas reikiamas tirplas.

2. Reikia pagaminti 1500 ml dvinormalaus — 2N bario chlorido tirpalo. $BaCl_2 . 2H_2O$ gram-molekulinis svoris yra 244,4 gr, o gram-ekvivalentas 122,2 gr.

Reikiamas bario chlorido kiekis (X_2) surandamas iš proporcijos:

$$X_2 : 1500 = 2 \cdot 122{,}2 : 1000;$$

$$X_2 = \frac{244{,}4 \cdot 1500}{1000} = 366{,}6 \text{ gr } BaCl_2 \cdot 2H_2O.$$

Ištirpinę 366,6 gr bario chlorido vandenyje ir praskiedę iki 1500 ml gauname reikiamą tirpalą.

3. Reikia pagaminti 800 gr 2% amoniako tirpalo. Gaminamajame tirpale gryno NH_3 bus $2 \cdot 8 = 16$ gr. Koncentruoto amoniako reikiamąjį kiekį (X_3) surandame iš proporcijos:

$$X_3 : 16 = 100 : 25;$$

$$X_3 = \frac{16 \cdot 100}{25} = 64 \text{ gr arba } \frac{64}{0{,}9} = 71{,}1 \text{ ml.}$$

Prie atmatuoto konc. amoniako 71,1 ml arba 64 gr reikės pridėti 728,9 gr (ml) vandens, ir gausime reikiamą tirpalą.

4. Reikia pagaminti 600 ml pusnormalės — $\frac{N}{2}$ druskos rūgšties iš konc. HCl lyg. svorio 1,19.

Gram-ekvivalentas HCl = 36,5 gr. Gaminamajame tirpale gryno HCl bus:

$$\frac{36{,}5 \cdot 600}{2 \cdot 1000} = 10{,}9 \text{ gr.}$$

Koncentruotos rūgšties reikiamąjį kiekį (X_4) surandame iš proporcijos:

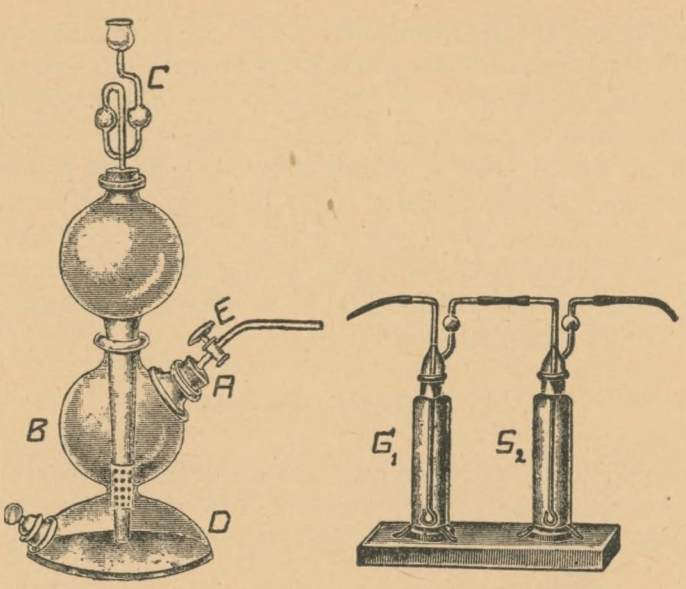
$$X_4 : 10{,}9 = 100 : 37;$$

$$X_4 = \frac{10{,}9 \cdot 100}{37} = 29{,}6 \text{ gr arba } \frac{29{,}6}{1{,}19} = 24{,}9 \text{ ml.}$$

29,6 gr arba 24,9 ml konc. HCl (37% HCl) praskiedus iki 600 ml gaunamas pusnormalės druskos rūgšties reikiamas tirpalas.

5. Sieros vandenilio, anglies dioksido ir vandenilio gaminimas

Kiekybinėje analizėje dažnai vartojamos H_2S, CO_2 ir rečiau H_2 dujos gaminamos Kipp'o inde (7 fig.), arba iš stiklinių indų



7 fig.

sumontuotame aparate (8 fig.). Kipp'o indas vartojamas tada, kai reikia pasigaminti palyginant maži dujų kiekiai.

H_2S gaminamas, veikiant geležies sulfidą pusiau praskiesta (1 : 1) druskos ar sieros rūgštimi:

$$FeS + 2HCl = H_2S + FeCl_2.$$

Sieros vandeniliui gaminti negalima imti azoto rūgšties, nes ji oksiduoja H_2S:

$$3H_2S + 2HNO_3 = 3S + 2NO + 4H_2O.$$

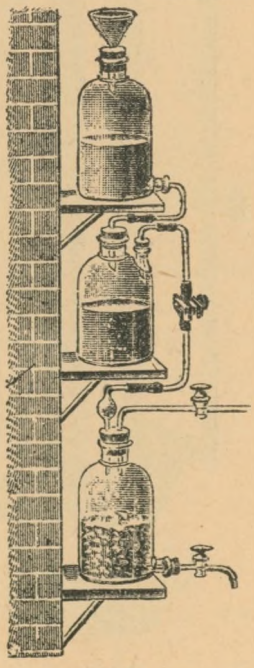
Anglies dioksidas gaminamas, veikiant marmurą praskiesta (1 : 1) druskos rūgštimi:

$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + CO_2 + H_2O.$$

Vandenilis gaminamas veikiant cinku prask. (1 : 1) druskos ar sieros rūgštį:

$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2.$$

Kipp'o indui paruošti (7 fig.) atkemšamas kamštis A ir indas B pridedamas geležies sulfido, marmuro ar cinko gabaliukų. Užkimšus kamštį, pilama pro kaklelį C praskiesta (1 : 1) druskos ar

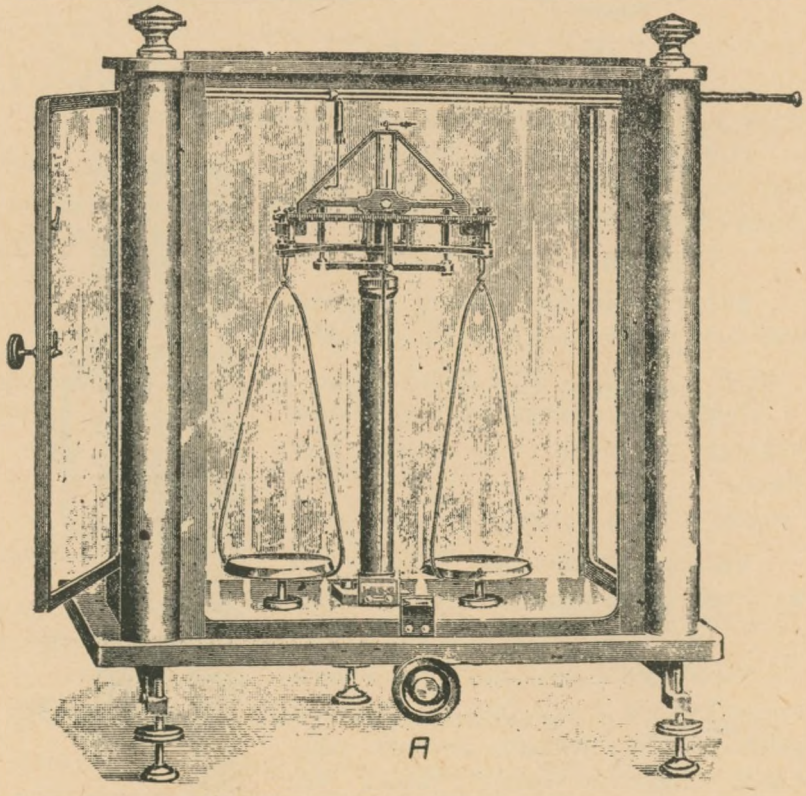


8 fig.

sieros rūgštis, kol prisipildo indas D, ir skystis pasiekia indą B. Pilant rūgštį, čiaupas E laikomas atdaras. Pradėjus rūgščiai reaguoti, uždaromas čiaupas E ir — indas paruoštas. Dabar užtenka tik atsukti čiaupą — ir vamzdeliu eis reikiamos dujos. Atsipalaiduojančios iš Kipp'o indo dujos esti drėgnos. Drėgmei pašalinti jos perleidžiamos per konc. sieros rūgštį (G_1 ir G_2). Į plovimo indus reikalingos rūgšties perplovimui imama nedaug (3—4 cm aukščio), nes ji dažnai keičiama šviežia. Kipp'o inde susivartojusi rūgštis išpilama pro indo D kamštį. 8 fig. pavaizduotas aparatas veikia lygiai taip pat, kaip Kipp'o indas.

6. Precizinės svarstyklės

Svarstyklės yra svarbiausias svorio analizėje vartojamas aparatas. Jų kėlimo galia būna paprastai 100—200 gr ir griežtumas 0,0001 gr. Jos įtaisomos tam tikroje dėžėje (9 fig.), kad būtų apsau-



9 fig.

gotos nuo dulkių ir oro srovių. Jautrausia svarstyklių dalis yra agato prizmės, kuriomis gali svyruoti svirtis ir paremtos lėkštelės. Kad be reikalo nebūtų gadinamos prizmės, svarstyklės po kiekvieno svėrimo tam tikru mechanizmu aretuojamos, t. y. nukeliamos nuo prizmių. Tas padaroma sukant glavutę A. Be to, svėrimo metu, prieš nuimant ar uždedant pasvarėlius ar sveriamąjį daiktą, svarstyklės taip pat aretuojamos.

Prieš sveriant, reikia surasti svarstyklių nulinę padėti. Tam tikslui, sukant galvutę A, svarstyklės palengva nuleidžiamos ir pro padidinamąjį stiklą sekama skalėje rodyklės atsilenkimai. Rodyklė turi nukrypti ne mažiau kaip keturiais padalinimais kairėn ir dešinėn ir turi neiškrypti iš skalės. Jei rodyklė atsilenkia mažiau kaip keturiais padalinimais, reikia raiteliu atsargiai paliesti kurį nors svirsties petį. To paties pasiekiama svarstykles aretuojant ir iš naujo nuleidžiant. Svarstyklėms tinkamai svyruojant, praleidus pirmuosius du nukrypimus, kiti užrašomi (jei negalima atsiminti): pav.,

	kairėn	dešinėn
	7	5
	6,8	4,8
vidurkis	6,9	4,9

vadinasi, nulinė padėtis bus 6,9 — 4,9 = 2,0 kairėn.

Po to svarstyklės atsargiai aretuojamos tuo momentu, kai rodyklė slenka skalės viduriu. Kairiojoje aretuotų svarstyklių lėkštelėje dedamas sveriamasis indas, o dešiniojoje—svareliai. Kiekvieną svarelį uždėjus, atsargiai, bet nevisiškai, nuleidžiamos svarstyklės ir tuo įsitikinima, ar jau pakankamai svarelių padėta. Gramai, decigr ir centigr uždedami svarelių pavidale, o mg ir decimg uždedami, keičiant raitelio padėtį. Po to vėl reikia rasti apkrautų svarstyklių nulinę padėtį. Ji turi sutapti su rasta neapkrautų svarstyklių nuline padėtimi iki ±0,2 skalės padalinimo. Pasvėrus, svarstyklės aretuojamos ir visa, kas uždėta, nuimama.

Svarstyklių priežiūros ir svėrimo taisyklės

1. Saugojamasi tiesioginių saulės spindulių.
2. Svarstyklių durelės visuomet turi būti uždarytos. Jos atidaromos tik uždedant ar nuimant sveriamąjį daiktą ar svarelius.

3. Nulinę padėtį reikia surasti prieš kiekvieną svėrimą ir ji turi būti ne didesnė kaip 3 skalės padalinimai į kairę ar į dešinę.
4. Svarelius galima imti tik pincetu. Juos reikia dėti lėkštelės centre, o pasvėrus — padėti į jų vietas dėžutėje.
5. Sveriant, lėkštelės turi nesvyruoti.
6. Negalima sverti nešvarių, taip pat ir šiltų, daiktų.
7. Medžiagą analizei galima sverti tik tam tikruose induose, kaip antai: tiglyje, stiklinėje, sver. stiklelyje, metaliniame laivelyje ar laikrodžio stiklelyje.
8. Pastebėtas svarstyklėse dulkes ar trupinius reikia tučtuojau šepetuku išvalyti.

Svarbu įsidėmėti, kad daugelis sveriamų daiktų žymiai keičia savo svorį svėrimo metu. Sveriami drėgni daiktai lengvėja dėl nuolatos garuojančio vandens. Kaitinti indai, ypač kvarcas, (įsidėmėti!) sunkėja, nes adsorbuoja orą ir vandens garus. Todėl, aplamai imant, stengiamasi kiek galint greičiau pasverti, t. y. trumpesnį laiką laikyti sveriamus indus svarstyklėse, ypač jei juose esanti medžiaga higroskopinė. Daroma dar ir taip. Ataušintas eksikatoriuje tuščias indas dedamas į svarstyklių lėkštelę ir jo svoriu laikomas svoris, gautas minutei ar kuriam kitam laikui praslinkus; tokiu pat būdu sveriamas ir indas su medžiaga. Be to,jei sveriamoji medžiaga yra higroskopinė, kaip CaO, KCl ir kitos, tad sveriamieji tigliai turi būti tam tikru dangteliu uždengti.

Daiktai, sveriami ore, lygiai kaip ir svareliai, rodo svarstyklėse ne absoliutinį svorį, bet mažesnį — išstumto oro svoriu. Jei sveriamo daikto ir svarelių tūriai esti lygūs, tad gautasis svoris bus tolygus svoriui tuštumoje (absoliutinis). Esant nelygiems tūriams (o jie beveik visada nelygūs), gaunamieji svoriai nebus tikri (absoliutiniai). Dėl sveriamų daiktų mažų tūrių ir jų išstumto oro mažo svorio, gaunamos praktiškai neturinčios reikšmės paklaidos ir jos ignoruojamos.

P a s v a r ė l i a i. Precizinėms svarstyklėms vartojami pasvarėliai, sudaryti dažniausiai iš tokių svarelių: 50 gr, 20 gr, 10 gr, 5 gr, 2 gr, 1 gr, 1 gr, 1 gr, 0,5 gr, 0,2 gr, 0,1 gr, 0,1 gr, 0,1 gr, 0,05 gr, 0,02 gr, 0,01 gr, 0,01 gr ir raitelio, sveriančio 0,01 gr.

Ne tiek svarbu, kad svareliuose nurodytas svoris atitiktų jų tikrą svorį, bet labai svarbu, kad nurodytų svorių santykiai būtų išlaikyti. Dabartiniu metu perkami pasvarėliai būna pakankamo

griežtumo, bet, žinoma, negalima jais aklai pasitikėti. Be to, ilgesnį laiką vartojami pasvarėliai dyla, ir jų svoriai, taip pat ir svorių santykiai, pasikeičia. Turint tatai galvoje, laikas nuo laiko pasvarėliai tikrinami. Tikrinimui prileidžiama, kad visi svareliai sveria 100 gr, ir po to jau lyginama (pasveriama) ir pažymimos pataisos atskiriems svareliams. Pirmiausia sulyginama 50 gr su visais kitais, po to 20 gr + 5 gr su visais smulkesniais ir tt.

Galima svarelius patikrinti prileidus, kad, pav., raitelis sveria lygiai 0,01 gr. Su raiteliu lygynami pirmiausia 0,01 gr svareliai, su jais 0,02 gr ir tt. Prieš tikrinimą reikia vienuodus svarelius sužymėti įbrėžiant, kad būtų galima juos vieną nuo kito atskirti. Patikrintų svarelių svorių pataisos surašomos lentelėje. Lentelė laikoma prie svarstyklių ir sveriant gauti svoriai tuojau pataisomi. 1 gr ir didesni svareliai yra taip padaryti, kad jų galvutės atsisuka ir nusiima. Tuo galima pasinaudoti norint svarelį pasunkinti, eventualiai palengvinti, įdedant jo vidun arba iš jo išimant skardos ar vielos gabaliukų. 1 gr ir stambesni svareliai esti paprastai misinginiai, bet paauksuoti ar platinuoti. Auksas ir platina yra minkšti metalai ir mechaniškam poveikiui neatsparūs. Tą reikia turėti galvoje, valant svarelius. Aukso ar platinos sluoksniui nusilupus, oro deguonis oksiduoja misingį. Svareliai pajuosta, jų svoriai pasikeičia.

II SKYRIUS

SVORIO ANALIZĖ

7. Svorio analizės supratimas ir nustatymo eiga

Svorio analizėje nustatomoji medžiagos dalis kiekybiškai paverčiama kita žinomos sudėties medžiaga, kuri atskiriama ir pasveriama. Sakysime, trivalentės geležies sulfate—$Fe_2(SO_4)_3$ norime nustatyti geležies ir sieros kiekius nuošimčiais. Ištirpinę vandenyje suminėtos druskos pasvertą kiekį, nusėdiname geležį amonio hidroksidu, kaip $Fe(OH)_3$, Sierą, t. y. sulfatą — SO_4^{--} nusėdiname bario chloridu, kaip $BaSO_4$. Nufiltravę, perplovę ir sudeginę paminėtas nuosėdas, visą geležį pasveriame, kaip Fe_2O_3, o sierą — kaip $BaSO_4$. Žinodami paimto analizei geležies sulfato svorį ir iš jo pasidariusių Fe_2O_3 ir $BaSO_4$ nuosėdų svorius, apskaičiuojame geležies ir sieros kiekius nuošimčiais. Iš šio pavyzdžio matyti, kad svorio analizėje visuomet būna: 1) analizuojamoji medžiaga [$Fe_2(SO_4)_3$], 2) nufiltruojamos nuosėdos [$Fe(OH)_3$ ir $BaSO_4$] ir 3) pasveriamos nuosėdos (Fe_2O_3 ir $BaSO_4$).

Nufiltruojamos nuosėdos savo sudėtimi labai dažnai skiriasi nuo pasveriamųjų nuosėdų, pav., $Fe(OH)_3$ ir Fe_2O_3. Iš aprašyto pavyzdžio jau nesunku pastebėti, kad svarbiausiu dalyku svorio analizėje yra nuosėdos. Nuosėdų savybės čia turi didžiausios reikšmės.

Analizės sekmingumas stato nuosėdoms tam tikrų kiekybinių ir kokybinių reikalavimų. Todėl vienokių ar kitokių nuosėdų gavimo būdai ir sudaro svorio analizės turinį.

Kai analizuojamoji medžiaga yra cheminis individas, kaip druska, rūgštis, šarmas ar oksidas, tad nustačius jame vieno kurio elemento ar radikalo kiekį, galima apskaičiuoti ir kitų sudedamųjų dalių kiekius, nes jos yra stechiometriškuose santykiuose. Taip, pav., natrio sulfate – Na_2SO_4 23 svorio dalims natrio visuomet tenka 16 dalių sieros ir 32 dalys deguonies. Todėl, šią druską

analizuojant, pakanka nustatyti vieno kurio elemento kiekį, nes kiti jau lengvai apskaičiuojami. Tokių medžiagų analizė yra palyginti lengvai atliekama dar ir todėl, kad reikiamam elementui ar grupei nustatyti kiti elementai dažniausiai nekliudo.

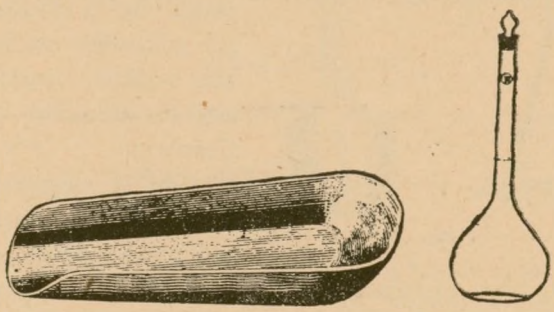
Normalaus gravimetrinio nustatymo eiga paprastai būna šitokia: (1) analizuojamos medžiagos pasvėrimas ir jos ištirpinimas, jei ji kieta; (2) reikiamo elemento arba iono nusėdinimas; (3) nuosėdų nufiltravimas ir perplovimas; (4) išdžiovinimas filtro su nuosėdomis, sudeginimas ir kaitinimas iki pastovaus svorio.

Iš pasvertų nuosėdų kiekio apskaičiuojamas nustatomo elemento kiekis. Suminėtos manipuliacijos turi labai didelės reikšmės svorio analizėje, todėl jas tenka smulkiau išnagrinėti.

8. Medžiagos pasvėrimas

Analizuojamoji medžiaga smulkiai sutrinama agatiniame grūstuvėlyje, supilama į svėrimo stiklelį ar į pritrintu kamščiu buteliuką (indelį) ir laikoma stale. Kai sveriama mažame inde, kaip tiglis ar svėrimo stiklelis, tai pirma pasveriamas tuščias indas. Po to įpilamas reikiamas medžiagos kiekis ir vėl pasveriamas. Svorio skirtumas ir bus pasvertos medžiagos kiekis. Taip sveriama medžiaga, nustatant drėgmę ir kaitinimo nuostolį; taip pat sveriami ir silikatai, kai jie po to tiglyje lydomi su kitomis medžiagomis.

Jei svertiną medžiagą reikia ištirpinti stiklinėje arba lėkštėje, tad ji pasveriama kitame mažame inde ir perpilama stiklinėn arba lėkštėn. Dažniausiai tai atliekama platininiame arba sidabriniame pusiau perpiautame laivelyje (10 fig.). Apytikriai žinant laivelio



10 fig.

svorį, įpilamas į jį reikiamas medžiagos kiekis ir pasveriamas. Po to laivelis paimamas pirštais ir jo turinys atsargiai išpilamas sti-

klinėn. Tuščias laivelis pasveriamas antrą kartą. Svorio skirtumas ir bus pasvertos medžiagos kiekis.

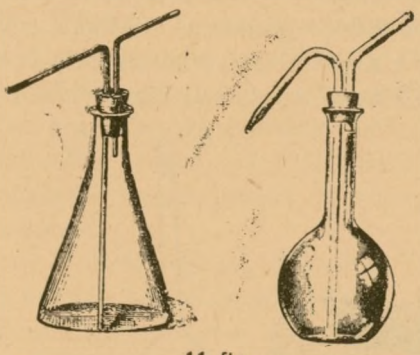
Sveriant laivelyje, nėra reikalo kiekybiškai medžiagą iš jo išpilti. Baigus sverti, laivelis šepetuku išvalomas ir paliekamas svarstyklėse. Laiveliui paimti niekada nevartojamas pasvarėlių pincetas. Jei sveriamoji analizei medžiaga yra skystis (tirpalas), tad sveriama pritrintu kamščiu užkimštoje mažoje matavimo kolboje (10 fig.)

Nustatymui pasvertinas medžiagos kiekis pareina nuo norimų gauti nuosėdų savybių, nuo pačios analizuojamos medžiagos savybių ir nuo nustatomos dalies kiekio visoje medžiagoje. Dažniausiai nustatymui pasveriama 0,2–0,4 gr medžiagos.

9. Tirpinimas

Pasvertoji analizei medžiaga apipilama dest. vandeniu (5—10 ml), kuris pilamas iš plovimo kolbos (11 fig.) stiklinės sienele. Jei medžiaga greitai netirpsta, tad pašildoma. Patartina šildyti ant vandens tynės. Jei šildoma ant tinklelio, tad reikia žiūrėti, kad tirpalas neužvirtų ir netykštų. Norint greičiau ištirpinti, laikas nuo laiko pamaišoma sukinėjant stiklinę.

Kai analizuojamoji medžiaga vandenyje netirpsta arba nevisiškai teištirpsta, tad stiklinės sienele pripilama keletas reikiamos rūgšties lašų. Kurioje rūgštyje geriau tirpinti, turi būti iš anksto atskiroje medžiagos dalyje kokybiškai nustatyta. Prieš pilant rūgštį, stiklinė uždengiama laikrodžio stiklu, kad kartais rūgšties atpalaiduojamas anglies dioksidas neištaškytų tirpalo.



11 fig.

Jei ir rūgštyse tirpinant lieka kiek neištirpusių dalių, tad prieš nusėdinimą jos turi būti nufiltruotos, perplautos ir, reikalui esant, sudegintos ir pasvertos. Tai paprastai būna pašalinės silikatų priemaišos.

Nufiltravus ir perplovus netirpias dalis (jei jų yra), filtratas surenkamas stiklinėje, kurioje ir nesėdinamas reikiamas ionas. Jei netirpių dalių nėra, tad nusėdinama toje pačioje stiklinėje,

kurioje medžiaga buvo ištirpinta. Vienokio ar kitokio nusėdinimo metodo pasirinkimas pareina nuo norimų gauti nuosėdų savybių. Labai svarbi nuosėdų savybė yra jų tirpingumas. Tuo atžvilgiu visas nuosėdas tenka skirti į elektrolitus, hidroksidus ir sulfidus.

10. Elektrolitų nuosėdos

T i r p i n g u m a s. Sakysim, turime stiklinėje vandeninį kieto elektrolito BA tirpalą. Elektrolitas bus disocijuotas:

$$BA \rightleftarrows B^+ + A^- \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

Pagal masių veikimo dėsnį galime parašyti:

$$K_1 = \frac{[B^+] \cdot [A^-]}{[BA]} \quad \ldots\ldots (2)$$

Kai turime tirpios medžiagos neprisotintą tirpalą, tai vardiklis [BA] bus kintamas dydis. Jis pareis netik nuo temperatūros, bet ir nuo tirpalo koncentracijos.

Garinant tirpalą, jo tūris mažėja, o koncentracija atitinkamai didėja, kol tirpalas tampa prisotintas. Prisotintą tirpalą garinant toliau, dalis elektrolito išsiskiria kaip kieta medžiaga. Iš prisotinto tirpalo išsiskyrusi medžiaga vadinama n u o s ė d o m i s. Išsiskyrusios nuosėdos stengiasi pereiti tirpalan. Tuo būdu tarp nuosėdų ir ištirpusių molekulių įvyksta pasiausvyra:

$$\underset{\text{kietas}}{BA} \rightleftarrows \underset{\text{ištirpęs}}{BA} \quad \ldots\ldots (3)$$

Savo keliu tirpale esančios molekulės bus pusiausvyroje su savo ionais:

$$BA \rightleftarrows B^+ + A^-.$$

Vadinasi, prisotintame elektrolito tirpale su nuosėdomis galios pusiausvyra:

$$\underset{\text{kietas}}{BA} \rightleftarrows \underset{\text{ištirpęs}}{BA} \rightleftarrows B^+ + A^-.$$

Prisotintame tirpale ištirpusių molekulių kiekis arba jų koncentracija yra pastovus dydis pastovioje temperatūroje (Nernst'as). Lygybė (2) sotiems tirpalams taip atrodys:

$$K_1 = \frac{[B^+] \cdot [A^-]}{K_2} \quad \ldots\ldots (4)$$

Iš to gauname:

$$K_2 . K_1 = [B^+] . [A^-] = K \ldots\ldots (5)$$

Žinodami kaip gauta (5) lygybė, ją galime taip perskaityti: kai prisotintame tirpale išsiskiria kieta fazė, ionų koncentracijų sandauga yra pastovus dydis. Ji vadinama tirpingumo sandauga ir žymima L (Ostwald'as):

$$L = [B^+] . [A^-] \ldots\ldots (6)$$

Čia yra išnagrinėtas gerai tirpstančio elektrolito pavyzdys, todėl jo nuosėdos buvo gautos iš lėto garinant tirpalą. Svorio analizėje turime reikalo su sunkiai tirpstančių elektrolitų nuosėdomis. Greitai prisotinę tirpalą, jos tuojau išsiskiria. Tas įgalina vieną sunkiai tirpstantį elektrolitą atskirti nuo kito, lengvai tirpstančio elektrolito.

Jau minėta pusiausvyros schema tarp kieto, ištirpusio ir disocijuoto elektrolito tinka visiems ir sunkiai ir lengvai tirpstantiems elektrolitams. Ji sako, kad visų elektrolitų nuosėdos tirpsta vandenyje.

Mažai tirpstantiems elektrolitams prileidžiama, kad beveik visos ištirpusios molekulės yra disocijuotos. Nedisocijuotų melekulių lieka tiek mažai, kad paprastais analizės metodais jų susekti negalima.

Iš lygties (6) suprantama, kad pridedant tirpalan, pavyzdžiui, A^- ionų ir tuo didinant jų koncentraciją, turi atitinkamai sumažėti B^+ ionų koncentracija, nes jų sandauga yra pastovus dydis. Tuo būdu B^+ ir A^- priverčiami jungtis į molėkules AB, kurios išsiskiria iš tirpalo, nes tirpalas jomis jau buvo prisotintas.

Tai reiškia, kad pridėjus tirpalan gerai tirpstančio elektrolito, turinčio bendrą joną su rūpimu sunkiai tirpstančiu elektrolitu, pastarojo disocijaciją galima praktiškai sumažinti iki nulio ir tuo būdu jį visiškai išskirti nuosėdomis.

Gerai tirpstančių elektrolitų tuo būdu visiškai išskirti negalima, nes ir daug bendrų ionų pridėjus, dar žymus elektrolito kiekis pasilieka tirpale.

Iš pasakyto aiškėja, kad norint kiekybiškai išskirti elektrolitą iš tirpalo, reikia jis pirma paversti sunkiai tirpstančiu. Dėl to tirpalas lengvai tampa prisotintas ir išsiskiria nuosėdos. Nuosėdų tirpingumui sumažinti reikia dar pridėti turinčio bendrą joną ir gerai tirpstančio kito elektrolito. Visa tai sako, kad elektrolitų

nuosėdų tirpingumas turi lemiančios reikšmės, norint juos išskirti iš tirpalo, todėl ir svarbu mokėti juo operuoti įvairiai apskaičiuojant. Apskaičiavimai yra pagrįsti anksčiau minėta (6) formule:

$$L = [B^+] \cdot [A^-].$$

Elektrolitų tirpingumo sandaugos yra nustatytos empiriškai. Ionų koncentracija tirpale išreiškiama gram-ionų ir juos atitinkančių elektrolitų — gram-molekulių arba molių kiekiu litre. Su tirpingumo sandauga yra artimai susijęs, taip vadinamas, tirpingumas. Jisai reiškia ištirpusios medžiagos gram-molekulių kiekį litre ir yra žymimas S.

Švino sulfato tirpingumo sandauga yra lygi:

$$L = [Pb^{++}] \cdot [SO_4^{--}] = 10^{-8}.$$

Iš švino sulfato formulės matyti, kad sulfato ir švino ionų turi būti po lygiai, nes vienam Pb^{++} tenka vienas SO_4^{--}. Todėl švino sulfato tirpingumas (S) arba gram-molių kiekis litre bus lygus švino arba sulfato ionų kiekiui:

$$[Pb^{++}] = [SO_4^{--}] = [PbSO_4].$$

$$L = [Pb^{++}]^2 = [SO_4^{--}]^2 = [PbSO_4]^2.$$

$$S = \sqrt{[PbSO_4]^2} = \sqrt{[Pb^{++}]^2} = \sqrt{[SO_4^{--}]^2} = \sqrt{L} =$$

$$= \sqrt{10^{-8}} = 10^{-4}.$$

Visiems binariniams elektrolitams tirpingumas yra lygus tirpingumo sandaugos kvadratinei šakniai:

$$S = \sqrt{L}.$$

Nuosėdų tirpingumas prie 18°

Formulė	S	Formulė	S
$PbSO_4$	10^{-4}	$CaCO_3$	$1{,}1.10^{-4}$
AgCNS	10^{-6}	$BaSO_4$	10^{-5}
CaC_2O_4	$4{,}5.10^{-5}$	AgCl	$9{,}4.10^{-6}$
$MgNH_4PO_4$	$6{,}3.10^{-5}$	AgBr	5.10^{-7}
HgCl	9.10^{-5}	AgJ	10^{-8}
$SrSO_4$	6.10^{-4}	$BaCrO_4$	$1{,}4.10^{-5}$

2 lentelė

Pavyzdys 1. Kiek reikia pridėti sieros rūgšties, norint švino sulfato tirpingumą sumažinti iki 10^{-6}. $PbSO_4$ gram-molekulė lygi maždaug 303 gr, todėl švino sulfato tirpingumą išreiškę gramais, turėsime:

$$10^{-4} \cdot 303 = 0{,}0303 \text{ gr litre.}$$

Tai yra, palyginant, didelis tirpingumas. Svorio analizėje vartojamos nuosėdos turi turėti ne didesnį tirpingumą kaip 10^{-6}. Žemiau bus įrodyta, kad tik tokias nuosėdas galima laikyti praktiškai netirpiomis. Norint $PbSO_4$ tirpingumą sumažinti iki 10^{-6}, reikia švino ionų koncentraciją sumažinti iki 10^{-6}. To pasieksime, pridėję į tirpalo litrą $10^{-8} : 10^{-6} = 10^{-2}$ gram-molių sieros rūgšties. Kadangi H_2SO_4 gram-molis = 98 gr, tai tas atitinka $98 \cdot 10^{-2} = 0{,}98$ gr sieros rūgšties litrui tirpalo.

Pavyzdys 2. Kiek ištirps kalcio karbonato nuosėdų, perplovus jas 250 ml vandens.

Kalcio karbonato tirpingumo sandauga ir tirpingumas:

$$L = 1{,}2 \cdot 10^{-8};$$

$$S = \sqrt{1{,}2 \cdot 10^{-8}} = 1{,}095 \cdot 10^{-4} \text{ molių litre.}$$

$CaCO_3$ gram-mol. lygi 100 gr, tai tirpingumas gramais:

$$1{,}095 \cdot 10^{-4} \cdot 100 = 0{,}01095 \text{ gr litre,}$$

o 250 ml ištirps $\frac{0{,}01095}{4} = 0{,}00274$ gr $CaCO_3$.

Iš tikrųjų, $CaCO_3$ ištirps šiek tiek mažiau, nes plovimo metu nesuspės vanduo prisisotinti.

Jei norėtume $CaCO_3$ tirpingumą sumažinti iki 10^{-6}, pridėdami vandenin natrio karbonato (gram-mol = 106gr), tad vandens litrui jo reikės:

$$\frac{1{,}2 \cdot 10^{-8}}{10^{-6}} = 1{,}2 \cdot 10^{-2} \text{ molių arba}$$

$$1{,}2 \cdot 10^{-2} \cdot 106 = 1{,}272 \text{ gr } Na_2CO_3.$$

Čia turėta galvoje, kad natrio karbonatas yra pilnai disocijuotas.

Pašalinių elektrolitų įtaka. Bario sulfatą apipylus vandeniu, įvyksta pusiausvyra:

$$BaSO_4 \rightleftarrows BaSO_4 \rightleftarrows Ba^{++} + SO_4^{--}.$$

kietas ištirpęs

Bario sulfatas yra mažai tirpstantis elektrolitas. Į tokį tirpalą pridėjus amonio chlorido, jis ištirpsta. Įvyksta antra pusiausvyra:

$$NH_4Cl \underset{\text{ištirpęs}}{\rightleftarrows} NH_4^+ + Cl^-.$$

Bario ir chloro, taip pat sulfato ir amonio ionų, tam tikri kiekiai susijungs į nedisociiuotas molekules ir įvyks dar dvi pusiausvyros:

$$Ba^{++} + 2Cl^{++} \underset{\text{ištirpęs}}{\rightleftarrows} BaCl_2;$$

$$2NH_4^+ + SO_4^{--} \underset{\text{ištirpęs}}{\rightleftarrows} (NH_4)_2SO_4.$$

Pastarosios dvi reakcijos sumažina bario ir sulfato ionų koncentracijas. Dėl to tirpale esančios $BaSO_4$ molekulės disocijuos į ionus. Tirpalas taps nebeprisotintas bario sulfato atžvilgiu, ir dalis nuosėdų ištirps. Iš pasakyto aiškėja, kad nuosėdų tirpingumas padidėja, pridėjus elektrolito, neturinčio bendro iono.

11. Hidroksidų nuosėdos

Metalų hidroksidų, kaip ir kitokių nuosėdų atsiradimas pareina nuo jų tirpingumo. Svorio analizėje labai dažnai tenka susidurti su geležies ir aliuminio hidroksidais, kurie laikomi tipingais amorfinių nuosėdų atstovais. Hidroksido nuosėdos atsiranda pagal reakciją:

$$M^+ + OH^- = MOH.$$

Jo tirpingumo sandauga bus:

$$L = [M^+] . [HO^-].$$

Hidroksilo ionų koncentracija tirpale pareina nuo vandens disociacijos (žiūr. 67 psk.):

$$H_2O = H^+ + OH^-;$$

$$K = \frac{[H^+] . [OH^-]}{[H_2O]};$$

$$K_w = [H^+] . [OH^-].$$

Kambario temperatūroje:

$$K_w = [H^+] . [OH^-] = 10^{-14}.$$

Neutraliame tirpale:

$$[H^+] = [OH^-] = 10.^{-7}$$

Didėjant $[H^+]$, $[OH^-]$ turi mažėti taip, kad jų sandauga liktų pastovi ir lygi 10^{-14}. Rūgščiame tirpale $[H^+]$ yra didesnė, o $[OH^-]$ yra mažesnė kaip 10^{-7}. Šarminiame tirpale esti priešingai.

Vandenilio ionų koncentracija dažnai pakeičiama P_H, kuris reiškia neigiamą vandenilio ionų koncentracijos logaritmą:

$$P_H = -\log [H^+] .$$

Neutralų tirpalą apibūdina:

$$P_H = -\log [H^+] = -\log 10^{-7} = 7 .$$

Rūgščiame tirpale $P_H < 7$, o šarminiame $P_H > 7$.

Metalų hidroksidai gali atsirasti tik tada, kai tirpalas nėra per rūgštus arba kai P_H reikšmė nėra per maža.

Hidroksidų atsiradimas ir P_H

Hidroksidas	P_H	Hidroksidas	P_H
Mg^{++}	10,5—11,0	Fe^{++}	5.5—8,5
Mn^{++}	8,4—10,0	Zn^{++}	6,0—7,0
Co^{++}	6,8— 8,5	Al^{+++}	4,1—6,5
Ni^{++}	6,7— 8,0	Fe^{+++}	3,5—6,0
Cd^{++}	6,5— 8,0	Zr^{++++}	2,8—4,5

3 lentelė

Iš lentelės aišku, kad, pav., $Al(OH)_3$ pradeda atsirasti, kai tebėra rūgšti reakcija (prie $P_H = 4,1$), o $Mg(OH)_2$ atsiranda tik šarminei reakcijai (prie $P_H = 10,5$, esant. Tuo būdu, keičiant tirpalo rūgštumą, t. y. didinant arba mažinant P_H, galima vienus metalus nusėdinti hidroksidais ir juos atskirti nuo kitų, pasiliekančių tirpale. Jei tirpale yra acto rūgšties, tad galima nusėdinti geležies ir aliu-

minio hidroksidus ir atskirti juos nuo Zn^{++}, Mn^{++} ir Ni^{++} (žiūr. psk. 195).

Vienų metalų hidroksidai gali nusėdinti kitų metalų hidroksidus. Cinko hidroksidas [$P_H = 5$] nusėdina trivalentę geležį ($P_H = 3{,}5$), bet nenusėdina mangano ($P_H = 8$).

Metalų hidroksidai sugeria daug vandens. Jų nuosėdos neturi griežtos formulės. Nuosėdų sudėtis ir savybės ypatingai pareina nuo jų gaminimo būdo ir kitėja su laiku. Ką tik pagaminti hidroksidai lengviau tirpsta rūgštyse negu pastovėję. Lengvai sudaro zolius ir nenusėda. Turint tatai galvoje, su metalų hidroksidais tenka dažnai elgtis, kaip su koloidinėmis medžiagomis.

Metalų hidroksidai nusėdinami panašiai, kaip elektrolitai, nes jie atsiranda pagal tuos pačius dėsnius. Su nusėdusiais hidroksidais tenka elgtis, kaip su koloidinėmis medžiagomis, nes jie rodo daug koloidinių medžiagų savybių.

12. Sulfidų nuosėdos

Sieros vandenilis yra vienas svarbiausių kiekybinės ir kokybinės analizės laboratorijose vartojamų reagentų. Jis įgalina atskirti vienų metalų ionus nuo kitų. Metalų sulfidų nuosėdų atsiradimas rūgščiame ar šarminiame tirpale galima aiškinti, taikant masių veikimo dėsnį, panašai, kaip ir kitiems elektrolitams. Nusėdinant bet kurį dvivalentį metalą M silfido pavidale, įvyksta pusiausvyra:

$$MS \rightleftarrows MS \rightleftarrows M^{++} + S^{--}.$$

nuosėdos ištirpęs.

Pagal masių veikimo dėsnį rašome:

$$K_1 = \frac{[M^{++}] \cdot [S^{--}]}{[MS]} \quad \text{arba}$$

$$[S^{--}] = K_1 \cdot \frac{[MS]}{[M^{++}]} \quad \ldots\ldots (1)$$

Sieros vandenilis tirpale disocijuoja į ionus:

$$H_2S \rightleftarrows H^+ + HS^- \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (a)$$

$$K_2 = \frac{[H^+] \cdot [HS^-]}{[H_2S]} \quad \text{arba}$$

$$[HS^-] = K_2 \cdot \frac{[H_2S]}{[H^+]} \quad \ldots\ldots\ldots (2)$$

Hidro sulfido ionai toliau disocijuoja:

$$HS^- \rightleftarrows H^+ + S^{--} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \text{(b)}$$

$$K_3 = \frac{[H^+] + [S^{--}]}{[HS^-]} \quad \text{arba}$$

$$[S^{--}] = K_3 \cdot \frac{[HS^-]}{[H^+]} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (3)$$

Pusiausvyras (a) ir (b) kartu paėmę, turėsime:

$$H_2S \rightleftarrows 2H^+ + S^{--} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \text{(c)}$$

Į lygybę (3) įstatę $[HS^-]$ reikšmę iš (2) ir $[S^{--}]$ reikšmę iš (1) lygybės, turėsime:

$$K_1 \frac{[MS]}{[M^{++}]} = K_3 \cdot K_2 \frac{[H_2S]}{[H^+]^2} \quad \ldots\ldots (4) \text{ arba}$$

$$\frac{[M^{++}] \cdot [H_2S]}{[H^+]^2} = \frac{K_1}{K_2 \cdot K_3} \cdot [MS] \quad \ldots\ldots\ldots (5)$$

$[MS]$ yra pastovus dydis (palygink 10 psk. (4) lygybę):

$$\frac{K_1}{K_2 \cdot K_3} [MS] = K.$$

Tuomet lygybę (5) galime taip parašyti:

$$[M^{++}] = K \cdot \frac{[H^+]^2}{[H_2S]} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (6)$$

Lygybė (6) rodo, kad liekančių tirpale metalo ionų koncentracija yra tiesiai proporcinga vandenilio ionų koncentracijos kvadratui ir atvirkščiai proporcinga H_2S koncentracijai.

Dėl mažos HS^- disocijacijos konstantos (K_3) sieros ionų (S^{--}) koncentracija vandenyje bus labai maža. Ją galima dar gerokai sumažinti, pridėjus, kad ir nedaug, stiprios rūgšties, t. y. vandenilio ionų, nes pusiausvyra:

$$H_2S \rightleftarrows 2H^+ + S^{--}$$

bus pastūmėta kairėn. Pridėjus šarmų, t. y. hidroksilo ionų, sieros ionų koncentraciją labai padidinsime. Hidroksilo ionai su vandenilio ionais sudarys nedisocijuotą vandenį ir pusiausvyra bus pastūmėta dešinėn. Tuo būdu šarminiame tirpale galima turėti nemažą palyginti sieros ionų koncentraciją. Iš lygybės (1) aišku, kad, didėjant $[S^{--}]$, turi mažėti $[M_{++}]$, kitaip tariant, metalo ionai turi susijungti

į nedisocijuotas MS molekules ir nusėsti. Ir priešingai, mažėjant [S−−], turi didėti [M++].Tai reiškia, kad MS molekulės turės disocijuoti į ionus. Tirpalas taps neprisotintas MS molekulių atžvilgiu, ir nuosėdos tirps. Dėl suminėtų reiškinių yra aišku, kad bet kurio metalo ionų nusėdinimas sulfido pavidale pareina nuo jo tirpingumo sandaugos ir nuo vandenilio ionų koncentracijos tirpale. Keičiant vandenilio ionų koncentraciją, t. y. pašarminus arba parūgštinus tirpalą, galima vienus metalų ionus nusėdinti ir atskirti nuo kitų, liekančių tirpale.

Jei sulfido tirpingumo sandauga yra didelė, tad paprastose sąlygose jo negalima nusėdinti tirpale, nes sieros ionų koncentracija esti tam per maža.

I-os ir II-os analizinės grupės metalai nusėda kaip sulfidai viduti-

niškai rūgščiame $\left(\frac{N}{2}\right)$ tirpale, o trečios — šarminiame. R e i k i a

t a č i a u a t s i m i n t i, k a d g r i e ž t o s k i r t u m o t a r p š i t ų g r u p i ų n ė r a. Paprastose darbo sąlygose, sulfido tirpingumo sandaugai esant mažesnei kaip 10^{-27}, sulfidas nusėdinamas tik šarminiame tirpale. Tuo būdu cinkas patenka į trečią, o kadmis į antrą grupę. To nepaisant didesnė rūgšties koncentracija gali neleisti CdS visiškai nusėsti, tuo tarpu ZnS galima praktiškai visiškai nusėdinti acto rūgštimi (silpna rūgštis) parūgštintame tirpale.

Sulfidų konstantos

	K	L	Metalo ionų koncentracija esant [H+]= 1 ir [H_2S] = 0,1
MnS	$6{,}3.10^{6}$	7.10^{-16}	—
FeS	$3.4.10^{3}$	$3{,}7.10^{-19}$	—
ZnS	$7{,}3.10^{-4}$	$8\ 10^{-24}$	$7{,}3.10^{-3}$
CdS	$6{,}5.10^{-6}$	$7{,}1.10^{-28}$	$6{,}5.10^{-5}$
PbS	$3{,}1.10^{-6}$	$3{,}4.10^{-28}$	$3{,}1.10^{-24}$
CuS	$5{,}3.10^{-20}$	$5{,}9{,}10^{-42}$	$5.3.10^{-19}$
H_2S	7.10^{-26}	$7{,}7.10^{-48}$	7.10^{-25}
Ag_2S	$4{,}4.10^{-31}$	$4{,}78.10^{-53}$	$2{,}1.10^{-15}$
Bi_2S_3	$2{,}5.10^{-25}$	$3{,}2.10^{-91}$	$1{,}48.10^{-11}$
$\frac{[H+].[HS-]}{[H_2S]}$	9.10^{-8}		
$\frac{[H+].[S--]}{[HS-]}$	10^{-15}		

4 l e n t e l ė

Metalų sulfidų nusėdimas rūgščiame tirpale dažnai pavėluoja, nes pasigamina persotintas tirpalas. Per ilgesnį laiką, pav., cinko sulfidas gali visiškai nusėsti palyginti stipriai rūgščiame tirpale. Sulfidų atsiradimas rūgščiuose tirpaluose nevisada lengva ir teoriškai išaiškinti. Rūgščiuose H_2S tirpaluose S^{--} koncentracija yra tiek maža, kad greitas pusiausvyros įvykimas būtų neįmanomas. Jei tik sieros ionai tedalyvautų metalų ionų nusėdinime, tad jie turėtų būti žymiai judresni, kaip kad yra nustatyta. Reikia manyti, kad sulfidų nusėdinime didelės reikšmės turi ir HS^- ionai. Tuo būdu pirminiu reakcijos produktu turėtų būti hidrosulfidai. Hidrosulfidui skylant, sulfidas atsiranda kaip antrinis produktas:

$$Hg^{++} + H_2S = Hg(HS)_2 + 2H^+;$$

$$Hg(HS)_2 = HgS + H_2S.$$

Metalų sulfidai turi panašumo į metalų hidroksidus, pav., $Al(OH)_3$. Daugelis sulfidų tiek mažai tirpūs, kad jų nuosėdos elgiasi kaip koloidai. Jie sugeria daug vandens, kurio kiekis nepastovus. Būna neaišku, ar tos nuosėdos yra hidratuoti sulfidų ir hidrosulfidų arba net sulfidų ir hidroksidų mišiniai. Gali būti, kad jų sudėtis pareina nuo jų gavimo sąlygų ir vienu ar kitu atveju vyrauja sulfidas, hidrosulfidas arba net hidroksidas. Sulfidų nuosėdų sugebėjimas atiduoti vandenį yra ryškesnis, kaip hidroksiduose. Dėl tos tatai priežasties sulfidų savybės kitėja su laiku. Kobalto, nikelio ir iš dalies cinko pasigaminę sulfidai sunkiai tirpsta rūgštyse, nors jau ir nedidelė rūgšties koncentracija tirpale neleidžia jiems atsirasti. Daugelyje sulfidų, kaip ir hidroksidų, pasireiškia amfoterinis charakteris. Dėl to nusėsdamas vario sulfidas lengvai užsiteršia, pav., cinko sulfidu (absorbuoja). Dėl suminėtų priežasčių į sulfidus galima žiūrėti kaip į koloidus ir taip pat kaip į elektrolitus. Tuo reikia aiškinti sutinkamus sunkumus, taikant jiems masių veikimo dėsnį.

13. Nuosėdų tinkamumas

U ž s i t e r š i m a s. Susiformuodamos bet kurios nuosėdos daugiau ar mažiau absorbuoja visas esančias tirpale medžiagas ir jomis užsiteršia. Kartais užsiteršimas būna nežymus ir dėlto—bent praktiškai—į tai galima nekreipti dėmesio. Dažnai, vis dėlto, jis analizėje nemažai suklaidina.

Nusėdinant Ba^{++} tirpale, kuriame yra Fe^{+++}, bario sulfato nuosėdos užsiteršia (Fe_2O_3) net iki 3—4% savo svorio. Jei tirpale yra ne Fe^{+++}, bet Fe^{++}, $BaSO_4$ nuosėdos praktiškai būna neužterštos. Daugelis nuosėdų ypatingai smarkiai užsiteršia Fe^{+++}, Al^{+++} ir Cr^{+++} druskomis, todėl minėtus ionus stengiamasi pirma kitų išskirti iš analizuojamų tirpalų.

Užsiteršimo priežastys yra įvairiai aiškinamos. Vieni tatai aiškina kompleksinių junginių susidarymu, o kiti adsorbcijos reiškiniais. Reikia pabrėžti, kad šis klausimas iki pastarųjų laikų nėra tinkamai išaiškintas. Nuosėdų užsiteršimo dažniausiai tenka saugotis naudojantis empiriškai išdirbtais nesėdinimo metodais ir ypač ten, kur jos atsiranda daugelio elektrolitų akivaizdoje.

Nustatant atskirus elementus arba grupes grynų druskų tirpaluose, gaunamos nuosėdos skirstomos į dvi rūšis: kristalines ir amorfines. Šis suskirstymas neatitinka nuosėdų būklę, bet taikomas grynai praktiškais sumetimais tam, kad, laikantis skirtingos nusėdinimo metodikos, galima būtų gauti grynesnes nuosėdas. Tipingos kristalinės nuosėdos yra $BaSO_4$, o amorfinės — $Fe(OH)_3$.

Kristalinėms nuosėdoms formuojantis, jos mažiau užsiteršia pašalinėmis medžiagomis, kai tirpalai esti praskiesti ir kai nuosėdos formuojasi palengva. Tuomet gaunami stambesni kristalai. Stambesnės nuosėdos turi mažesnį paviršių, kuriam, daugiau ar mažiau, yra proporcingas užsiteršimas.

Amorfinės nuosėdos, atvirkščiai, stipriau užsiteršia praskiestuose tirpaluose, nes tuomet jos įgeria daugiau vandens ir įgyja didesnį paviršių, kuriam proporcingai vyksta adsorbavimas.

Reikalavimai nuosėdų atžvilgiu. Turint galvoje nuosėdų atsiradimo sąlygas ir pačių nuosėdų savybes, aiškėja, kad ne kiekvienos nuosėdos yra pageidaujamos svorio analizėje. Kitaip tariant, sekmingai dirbti galima toli gražu ne su visomis, mažai tirpstančiomis, nuosėdomis. Joms statomi reikalavimai paremti grynai praktiškais sumetimais.

1. Praktiškai nuosėdos turi būti netirpstančios. Tai reiškia, kad likusi ištirpusi nuosėdų dalis arba jų svoris turi būti toks mažas, kad paprastomis precizinėmis svarstyklėmis jų pasverti nebūtų galima. Kalbant apie grynus vandeninius nuosėdų tirpalus, netirpstančiomis galima laikyti, tik tas binarines (dviejų ionų) nuosėdas, kurių tirpingumo sandauga $L = 10^{-12}$. Šią sąlygą atitinka sidabro rodanido nuosėdos, nes jų tirpingumo sandauga yra 10^{-12}, o tirpingumas $S = 10^{-6}$. AgCNS molekulinis svoris 166. Tirpingumas gra-

mais = $166 . 10^{-6}$ litre. Visi nusėdinimai dažniausiai atliekami iš 150 ml, o perplovimui suvartojama maždaug 100 ml vandens. Tuo būdu nuosėdos susiduria su 250 ml vandens ir jų ištirpsta:

$$\frac{166 . 10^{-6}}{4} = 0{,}0000415 \text{ gr.}$$

Šis kiekis nesiekia svarstyklių griežtumo ribų 0,0001 gr. Tais sumetimais ir laikoma, kad nuosėdos, kurių tirpingumas nėra didesnis kaip 10^{-6}, yra praktiškai netirpstančios. Pateiktoji (10 psk.) lentelė rodo, kad daugumas svorio analizėje vartojamų nuosėdų nepatenkina šio reikalavimo, todėl jų tirpingumą reikia dirbtinai sumažinti.

2. Praktiškai nuosėdos turi būti grynos. Šią sąlygą atitinka tik tos nuosėdos, kurioms gauti rūpestingai laikomasi nustatytų darbo sąlygų, apsaugojančių jas nuo užsiteršimo.

3. Nuosėdos turi išlaikyti kiek galint aukštesnę temperatūrą, nes jas beveik visada tenka kaitinti arba džiovinti, kad tuo būdu galima būtų atpalaiduoti nuo vandens arba kitų lakių medžiagų.

4. Džiovinamos arba kaitinamos nuosėdos turi virsti pastovios sudėties junginiu, kad pagal jo svorį būtų galima apskaičiuoti reikiamo elemento arba elementų grupės svorį.

Kokybinėje analizėje turima reikalo su dideliu nuosėdų skaičiumi. Daugumas jų nepatenkina čia suminėtų reikalavimų. Svorio analizės metodikos tikslas yra sudaryti tokias sąlygas, kuriose kokybinėje analizėje vartojamas nuosėdas galima būtų vartoti ir svorio analizėje. Turint tatai galvoje, yra aišku, kodėl svorio analizėje sutinkamas, palyginant, mažas nuosėdų skaičius. Svarbi svorio analizės problema yra surasti naujų nuosėdų, patenkinančių statomus joms reikalavimus.

Kartais naudojamos ir tokios nuosėdos, kurios statomų joms reikalavimų nepatenkina: pavyzdžiui, per daug tirpsta arba žymiai užsiteršia kitomis medžiagomis. Tirpingumas duoda minus, o užsiteršimas plius paklaidą. Tuodu paklaidų šaltiniai gali vienas kitą anuliuoti ir todėl pasvertų, užterštų nuosėdų svoris gali atitikti visą grynų nuosėdų svorį. Tuo principu yra paremti kai kurie svorio analizės empiriniai metodai.

14. Nusėdinimas

T i r p a l u. Nusėdinimo metu yra keli svarbesni momentai, kuriuose darbas su kristalinėmis ir amorfinėmis nuosėdomis yra skirtingas, nes, kaip anksčiau minėta, skirtingos tų nuosėdų savybės.

Jei norimos gauti nuosėdos yra kristalinės, tad analizei medžiagos imama tiek, kad nuosėdų gautųsi 0,2—0,4 gr. Paimtoji medžiaga ištirpinama vandenyje ar rūgštyse. Tirpalas praskiedžiamas maždaug iki 100 ml. Nusėdinimui reikalingo reagento paimama 50% pertekliaus ir jis dažniausiai ištirpinamas 20—30 ml vandens. Nusėdinama aukštesnėje temperatūroje, pilant nusėdintoją palengva, lašais 10—20 min. Nusėdinant palengva, gaunamos stambesnės ir todėl grynesnės nuosėdos. Po nusėdinimo bent 30 min palaikoma aukštesnėje temperatūroje, kad nuosėdos sustambėtų.

Nusėdinimo metu atsiradusios nuosėdos esti nevienodai smulkios. Smulkesni kristalai turi didesnį tirpingumą negu stambesni. Šildomas tirpalas maišosi, ir tuo metu ištirpsta smulkiosios nuosėdos, o jų sąskaiton sustambėja didesni kristalai. Stambesnės nuosėdos lengviau filtruojasi, nes jos per filtrą nepersikošia. Filtruojama tik tada, kai nuosėdos nusėda ir tirpalas tampa visai skaidrus. Todėl, nusėdinimą ir šildymą baigus, paliekama 2—24 val nusistoti ir tik po to filtruojama.

Jei gaunamos nuosėdos yra amorfinės, tad analizei medžiagos imama tiek, kad nuosėdų gautųsi nuo 0,1 iki 0,2 gr (ne daugiau kaip 0,2 gr). Amorfinės nuosėdos įgeria daug vandens, užima didelį tūrį, todėl tik nedidelį kiekį tegalima tinkamai perplauti.

Paimtoji analizei medžiaga ištirpinama maždaug 10 ml vandens ar rūgšties (pagal reikalą). Nusėdinančios medžiagos imama 50% daugiau negu apskaičiuota. Nusėdintojas ištirpinamas 5 ml vandens. Nusėdinama šiltoje aplinkoje ir greitai (ne ilgiau kaip 1 minutė). Atsiradusios nuosėdos gerai išmaišomos. Po to šiltu vandeniu praskiedžiama iki 100 ml ir po 5 min filtruojama per retą filtrą. Amorfinės nuosėdos tankų filtrą greit užkemša ir filtravimas ilgai užtrunka.

Visa tai, kas pasakyta apie kristalinių ir amorfinių nuosėdų gavimą, tinka tik tais atvejais, kada gaunamos nuosėdos turi stechiometriškai aiškią sudėtį ir kai tirpale nėra daug pašalinių medžiagų. Visais kitais atvejais reikia laikytis empiriškai nustatytų, ir tik dažniausiai tam tikrose sąlygose vienoms kurioms nuosėdoms gauti tinkančių, darbo taisyklių.

S i e r o s v a n d e n i l i u. Nusėdinama sieros vandeniliu stiklinėje, uždengtoje laikrodžio stiklu. Stengiamasi parinkti tokio didumo stiklinę, kad tirpalas užimtų ne daugiau kaip pusę jos talpumo, nes dujų burbulai smarkiai taško tirpalą. Kadangi sulfidai lengvai gamina zolius ir dėlto ne pilnai teišsiskiria, tai daž-

niausiai nusėdinama karštuose tirpaluose, kuriuose geičiau koaguliuojasi zoliai.

Nitratai, Fe^{+++} ir daugelis kitų oksiduotojų rūgščiame tirpale oksiduoja sieros vandenilį, išskirdami palaidą sierą:

$$2NO_3^- + 2H^+ + 3H_2S = 3S + 2NO + 4H_2O.$$

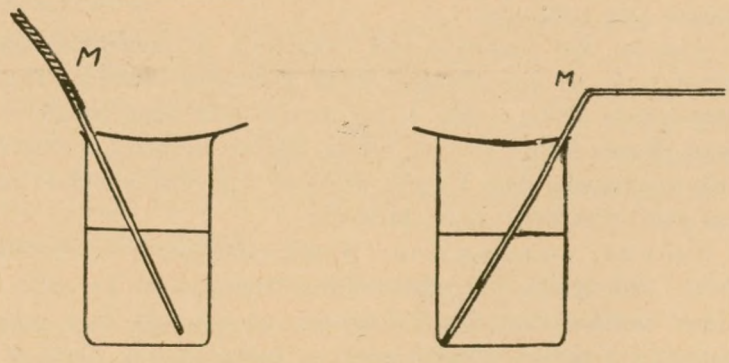
Jei tirpale yra oksiduotojų, tad gautos sulfidų nuosėdos būna užterštos siera. Nedidelis sieros kiekis išsiskiria ir nuo tirpale esančio deguonies, kuris taip pat oksiduoja sieros vandenilį:

$$O_2 + 2H_2S = 2S + 2H_2O.$$

Jei norima (kartais tai yra būtina) gauti sulfidų nuosėdas višiskai be palaidos sieros, tad prieš leisiant sieros vandenilį, kai kurį laiką leidžiamas tirpalan anglies dioksidas, kad šis išstumtų ištirpusį deguonį. Sieros vandenilio pertekliui pašalinti, nusėdinus sulfidus, vėl leidžiamas CO_2, nes filtravimo metu H_2S oro deguonies oksiduojamas išskiria sierą. Šios manipuliacijos toli gražu ne visada reikalingos.

Šarminiuose tirpaluose oro deguonis ir kiti oksiduotojai taip pat oksiduoja sieros ionus. Išsiskiria palaida siera ir pasigamina $S_2O_3^{--}$ ionų. Tokiose sąlygose siera su likusiais tirpale S^{--} sudaro polisulfido — S_x^{--} ionų. Dėl tos priežasties šviežiai pagamintas $(NH_4)_2S$ tirpalas esti bespalvis (S^{--} ionai neturi spalvos), o pastovėjęs nusidažo gelsva arba net oranžine S_x^{--} ionų spalva.

Sieros vandenilio leidimo laikas (nusėdinimas) pareina nuo nusėdinamo metalo ionų kiekio ir svyruoja nuo 10 iki 50 min. Dujos leidžiamos tirpalan tiesiu arba 120° kampu sulenktu nestoru



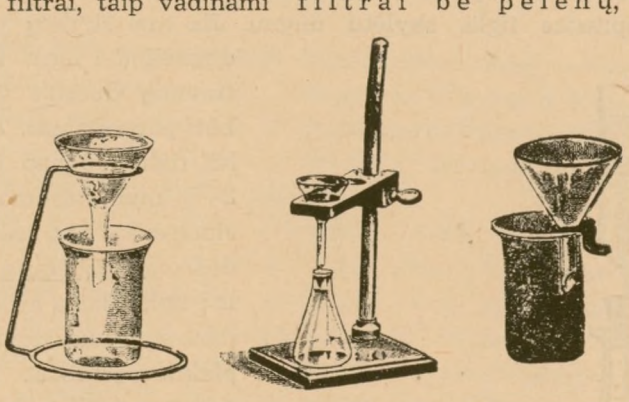
12 fig.

stikliniu vamzdeliu (12 fig.). Norint paleisti sieros vandenilį, truputį atsukamas aparato čiaupas ir, vos pradėjus dujoms eiti, vamzdelis M įdedamas stiklinėn. Tai daroma tam, kad tirpalas nepatektų vamzdelin ir vamzdelio viduje nesusidarytų sulfidų nuosėdų, kurias vėliau sunku išimti. Čiaupu nustatomas dujų greitis: 2–3 burbuliukai per sekundę. Nusėdinimas laikomas baigtu, kai tirpalas viršum susidariusių sulfidų nuosėdų tampa skaidrus. Tuomet vamzdelis išimamas iš stiklinės ir tik po to sulaikoma dujų srovė. Laikrodžio stiklas ir vamzdelis iš lauko ir iš vidaus nuplaunami stiklinėn nedideliu destiliuoto vandens kiekiu. Prikibusios vamzdelio gale sulfido nuosėdos atsargiai ištrinamos plona stikline lazdele arba platinine viela ir taip pat suplaunamos stiklinėn.

15. Filtrai ir filtravimas

Nusėdusios nuosėdos filtruojamos per popierinį filtrą tik tuo atveju, kada jas reikia kaitinti aukštoje temperatūroje. Kuomet nuosėdas norima tik džiovinti, tai filtruojama per Gooch'o arba tam tikrus stiklinius ar farforinius filtrus.

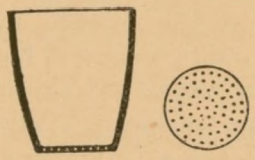
Popieriniai filtrai. Svorio analizei vartojami popieriniai filtrai, taip vadinami filtrai be pelenų, kurie



13 fig.

sudegę turi palikti kuo mažiausiai pelenų, nes pelenai pasveriami drauge su nuosėdomis. Be to, svarbu žinoti, kokį pelenų kiekį palieka filtras ir, jei jis būna žymesnis, visuomet reikia jį atimti iš nuosėdų svorio. Filtro paliekamas pelenų kiekis paprastai būna nurodytas filtrų įpakavime. Pasirenkami tik tokie filtrai, kurie, turėdami 9 cm diametrą, palieka ne daugiau kaip 0,0002 gr pelenų.

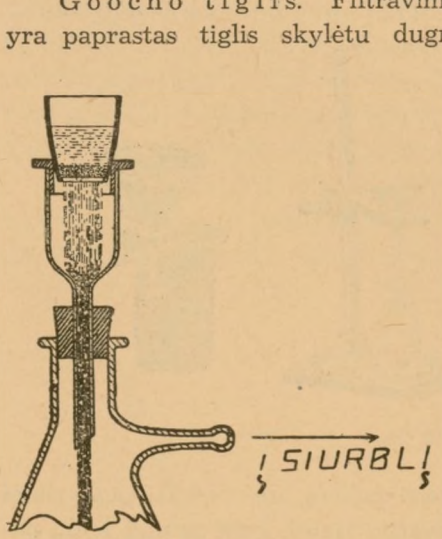
Antra svarbi filtro savybė yra tankumas. Tankūs filtrai tinka smulkioms kristalinėms nuosėdoms, pav., $BaSO_4$ filtruoti. Reti filtrai tinka amorfinėms, užimančioms didelį tūrį, nuosėdoms, pav., $Al(OH)_3$ filtruoti. Filtro didumas parenkamas pagal turimų nuosėdų kiekį. Nuosėdos turi užimti ne daugiau kaip pusę filtro, įdėto į piltuvėlį. Prieš filtravimą filtras įdedamas į stiklinį piltuvėlį, kurio kraštai turi likti nuo 0,5 iki 1 cm viršum popierio.



14 fig.

Filtras lengvai įspaudžiamas į piltuvėlį, sušlapinamas dest. vandeniu ir prispaudžiamas pirštais prie piltuvėlio sienelių, kad tuo būdu būtų išvaryti ten pasilikę oro burbuliukai. Filtruoti galima tik per šlapią filtrą. Filtruojamas skystis pilamas į filtrą stikline lazdele. Svorio analizėje filtruojama per filtrą be pelenų tik tuo atveju, jei surinktas filtre nuosėdas reikia sudeginti ir pasverti. Jei nuosėdos nereikalingos, tad filtruojama per paprastą filtravimui popierį, nes jis žymiai pigesnis. Filtravimui vartojami labai įvairūs stovai (13 fig.).

Gooch'o tiglis. Filtravimui vartojamas Gooch'o tiglis yra paprastas tiglis skylėtu dugnu. Jis turi skylėtą įdedamąjį dugnelį (14 fig.). Prieš filtravimą Gooch'o tiglis turi būti paruošiamas. Tam tikslui tiglio dugnan įdedamas 2—5 mm storumo asbesto sluoksnis. Ant asbesto padedamas skylėtasis dugnelis ir į tiglį pilama arba filtruojama smulkus, vandenyje išplaktas, asbestas. Smulkus asbestas turi pridengti įdėtą tiglin skylėtąjį dugnelį 1—2 mm storumo sluoksniu. Taip paruoštas tiglis arba asbesto sluoksnis perplaunamas 200 — 300 ml dest. vandens. Paskutinieji 20 ml filtrato surenkami atskirai ir patikrinami, kad nebūtų juose asbesto dalelių. Po to tiglis reikiamoje tem-



15 fig.

peratūroje išdžiovinamas iki pastovaus svorio, ir tik tada jis tinka filtravimui. Gooch'o tiglį ruošiant ir vėliau per jį filtruojant, dirbama sumažintame spaudime. Tam tikslui naudojamasi vandens siurbliu, kaip 15 fig. pavaizduota. Stengiamasi filtruoti veikiant silpnai vandens srovei, kad tuo būdu nebūtų ištrauktos smulkios asbesto dalelės.

Stikliniai ir porceleniniai tigliai — filtrai. Vietoje Gooch'o tiglio, galima vartoti tam tikrus, jau paruoštus, parduodamus stiklinius ir porceleninius tiglius — filtrus. Jie būna įvairių rūšių ir nevienodo tankumo, kaip ir popieriniai filtrai (16 fig.). Stikliniai filtrai nepakelia aukštos temperatūros. Per juos galima filtruoti tik tokias nuosėdas, kurios džiovinamos ne aukš-

16 fig.

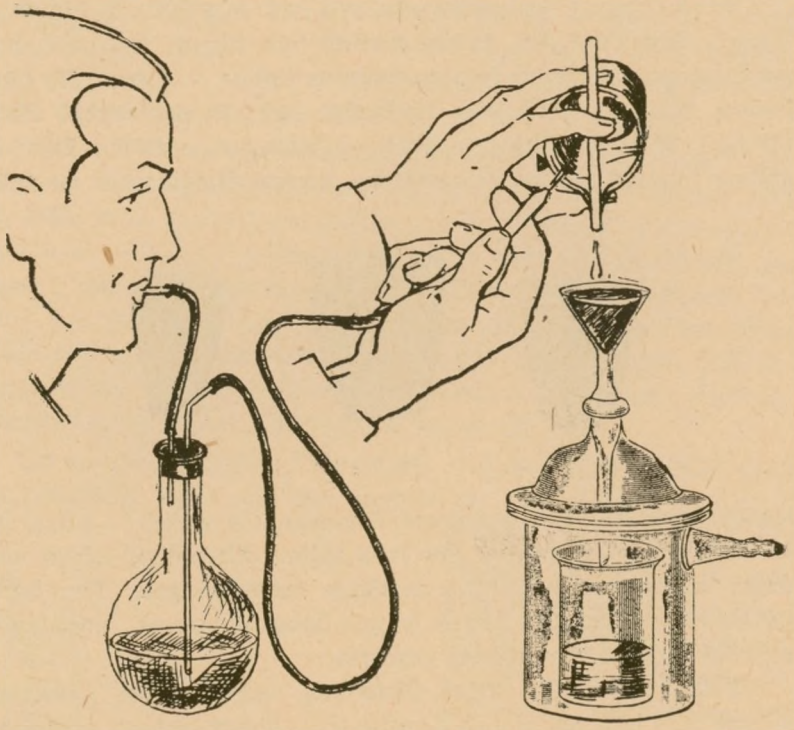
tesnėje kaip 200° temperatūroje. Porceleniniai tigliai — filtrai pakelia aukštą temperatūrą. Per juos galima filtruoti ir tokias nuosėdas, kurias reikia kaitinti aukštoje temperatūroje. Tuo būdu, jie atstoja popierinius filtrus ir yra daug patogesni, nes neturi galinčio redukuoti nuosėdas popierio.

Filtravimas. Prieš filtravimą reikia visada patikrinti, ar yra visiškas nusėdinimas, kitaip tariant, ar pakankamai pridėta nusėdinančios medžiagos. Tam tikslui pridedama keli lašai nusėdinimui vartojamo tirpalo. Nuosėdoms neatsiradus — filtruojama. Nuosėdoms atsiradus — nusėdinama iš naujo, paliekama nusistoti ir tik po to filtruojama. Filtravimo pradžioje stengiamasi neleisti nuosėdų į filtrą. Patekusios filtran nuosėdos užkemša filtrą ir sulėtina filtravimą. Filtruojamas tirpalas pilamas stiklinės snapeliu per lazdelę, kad netykštų. Gooch'o tiglin reikia pilti nestipria srove, kad nebūtų suardytas asbesto sluoksnis.

Filtratas renkamas tik stikliniuose induose, kad galima būtų pamatyti kartais pralendančias nuosėdas. Piltuvo kaklelis priglaudžiamas prie indo šono, kad filtratas tekėtų indo sienele ir netykštų. Nuosėdos suplaunamos į filtrą tuo tirpalu, kuris bus

vartojamas perplovimui (17 fig.). Prikibusios prie stiklinės sienelių nuosėdos nutrinamos gumine žarnele, užmauta ant lazdelės.

Filtravimo pradžioje dažnai pralenda nuosėdos per filtrą ir teka neskaidrus filtratas. Tatai pastebėjus, stiklinės sukeičiamos



17 fig.

vietomis. Neskaidrus filtratas pilamas į filtrą ir renkamas stiklinėje su nuosėdomis.

Stiklinės keičiamos, kol ima tekėti skaidrus be nuosėdų filtratas, kuris ir surenkamas be nuosėdų stiklinėje. Jei filtratas nereikalingas, tad jis laikas nuo laiko išpilamas, kad atsitiktinai pralindusios nuosėdos neužterštų viso filtrato, bet tik mažą jo dalį.

Išplaunant nuosėdas iš stiklinės į filtrą, jos taip pat dažnai pralenda ir užteršia visą filtratą. Tam išvengti patartina, suplaunant nuosėdas, filtratą rinkti tuščion stiklinėn.

16. Perplovimas

Nuosėdos laikomos nufiltruotomis, kai jos kiekybiškai surenkamos filtre. Surinktų nuosėdų džiovinti ar deginti dar negalima, nes jos yra užterštos nusėdintojo pertekliumi ir dažnai dar ir kitomis pašalinėmis medžiagomis, kurios buvo tirpale. Tos pašalinės medžiagos ir nusėdintojas pašalinami nuosėdas perplaunant. Perplovimas yra viena svarbiausių ir daugiausia kantrybės reikalaujančių svorio analizės operacijų, kurią netinkamai atlikus įvyksta didelių klaidų.

Svarbu, kad, nuosėdas plaunant, jų kuo mažiausiai ištirptų. Dažniausiai plaunama ne grynu vandeniu, bet kuriuo nors tirpalu. Elektrolitų nuosėdos plaunamos tirpalu tokios medžiagos, kuri turi bendrą su nuosėdomis joną. Amorfinės nuosėdos plaunamos elektrolitų tirpalu. Elektrolitas neleidžia nuosėdoms virsti zoliu ir ištirpti. Pavyzdžiui, sidabro chlorido nuosėdos plaunamos druskos rūgštimi parūgštintu vandeniu, o aliuminio hidroksidas — amonio nitrato tirpalu. Perplovimui imami tik lakių medžiagų tirpalai, kaip HCl, HNO_3, NH_4NO_3 ir kitų, kad, perplautas nuosėdas džiovinant ar kaitinant, tos medžiagos kiekybiškai išgaruotų arba susiskaidytų ir pasišalintų.

Svarbu perplovimui vartojamo tirpalo koncentracija, nes koncentruoti tirpalai gali nemažinti, bet didinti nuosėdų tirpingumą. Konc. druskos rūgštis tirpina AgCl nuosėdas žymiau lengviau, kaip grynas vanduo. Perplovimui vartojamo tirpalo koncentracija visur nurodoma atskirai prie kiekvienų nuosėdų ir dažniausiai yra empiriškai nustatyta. Prieš pradedant perplauti nuosėdas, patartina stiklinę, kurioje renkamas filtratas, pakeisti kita stikline, nes plaunamos nuosėdos dažnai pralenda per filtrą ir užteršia visą filtratą. Jei filtratas nėra reikalingas, tad jis laikas nuo laiko iš stiklinės išpilamas. Prieš tai, žinoma, patikrinama, ar jame yra nuosėdų. Nuosėdos plaunamos pilant lašais tirpalą iš plovimo kolbos ant filtro kraštų tiek, kad skystis apsemtų esančias filtre nuosėdas. Po to palaukiama, kol skystis išteka. Visam skysčiui ištekėjus, vėl tokiu pat būdu apipilamos nuosėdos ir t. t. Perplovimas kartojamas, kol nutekantis skystis neberodo analizuojamame tirpale buvusių nusėdintojo jonų reakcijos. Pav., perplaunant $BaSO_4$ nuosėdas, tikrinama Cl^- (iš bario chlorido) buvimas. Perplovimui patikrinti laikrodžio stikle surenkama iš piltuvo kaklo keletas lašų filtrato ir

pridedama reikiamo reagento. Atsiradus nuosėdoms, perplovimas tęsiamas. Tikrinti pradedama tik po ketvirto ar penkto perplovimo.

Jei filtruojamos nuosėdos oro deguonies įtakoje oksiduojasi, kaip, pav., CuS, tad, filtruojant ir perplaunant, stengiamasi, kad visą laiką filtras būtų pilnas filtruojamo tirpalo. Šiuo atveju nuosėdos būna apdengtos tirpalo sluoksniu, nesusisiekia su oro deguonimi ir nesioksiduoja.

17. Pastovus svoris

Perplautos nuosėdos išdžiovinamos arba iškaitinamos ir pasveriamos kokiame nors anksčiau pasvertame inde, kaip tiglyje, lėkštėje ar panašiai. Kitaip tariant, surandamas svorių skirtumas tarp indo su nuosėdomis ir indo be nuosėdų. Jei nuosėdas reikia kaitinti ar džiovinti tam tikroje temperatūroje, tad ir tuščias indas turi būti iškaitintas arba išdžiovintas tose pat sąlygose. Pavyzdžiui, nustatant geležį, $Fe(OH)_3$ nuosėdas reikia kaitinti Bunzeno degiklio liepsna, kad įvyktų reakcija:

$$2Fe(OH)_3 = Fe_2O_3 + 3H_2O.$$

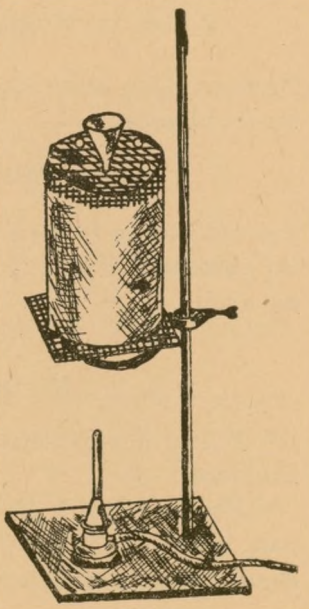
Todėl tuščias tiglis, prieš dedant į jį nuosėdas, taip pat iškaitinamas, kaip sakoma, iki pastovaus svorio. Tuo tikslu tiglis įstatomas į farforinį trikampį ir kaitinamas 1 val; po to aušinamas eksikatoriuje 30 min ir sveriamas. Kaitinimas, aušinimas ir svėrimas kartojami, kol rasti du paskutinieji tiglio svoriai skirsis ne daugiau kaip 0,0001 gr.

Šitokiu būdu gautas dviejų svorių vidurkis yra vadinamas tiglio pastoviu svoriu (1). Tik į pastovaus svorio tiglį dedamos nufiltruotos nuosėdos ir, sudegus filtrui, kaitinamos vėl tokiu pat būdu iki pastovaus svorio (2). Antrojo ir pirmojo pastovaus svorio skirtumas yra nuosėdų svoris. Indo pastovus svoris vienose sąlygose, pav., iškaitintas Bunzeno degikliu, yra vienas, o kitose sąlygose, pav., išdžiovintas prie 100^0, gali būti ir kitas. Todėl prieš įdedant nuosėdas ar įpilant garintiną skystį, visuomet turi būti surandamas tuščio indo pastovus svoris tose sąlygose, kokiose bus ieškomas tiglio ir nuosėdų svoris. Jei nuosėdas reikia kaitinti pučiamuoju degikliu ar elektros krosnyje, tad tuščio tiglio pastovų svorį galima surasti kaitinant Bunzeno degikliu. Mat, paprasto tuščio tiglio pastovus svoris tose sąlygose būna praktiškai tas pats.

18. Nuosėdų džiovinimas ir deginimas

Jei nufiltruotos ir perplautos nuosėdos yra filtravimo arba Gooch'o tiglyje, tad pastarasis sausai iš lauko nušluostomas ir tiesiog džiovinamas džiovinimo spintelėjo reikiamoje temperatūroje arba kaitinamas iki pastovaus svorio.

Jei nuosėdos yra popieriniame filtre piltuvėlyje, tad jos džiovinamos džiovinimo cilinderyje (18 fig.). Džiovinant reikia sekti, kad popieris nesuanglėtų. Po cilinderiu statomas Bunzeno degiklis su maža liepsna. Nuosėdoms ir filtrui išdžiūvus, filtras išimamas iš piltuvėlio ir įdedamas į pastovaus svorio tiglį. Filtrą galima imti pincetu arba ir švariais pirštais. Ląbai dažnai nuosėdų dalis lieka prikibusi prie piltuvėlio sienelių. Jos atsargiai iššluostomos gabaliuku sušlapinto be pelenų filtro, kuris įdedamas tiglin prie filtro.



18 fig.

Tiglis su filtru ir nuosėdomis statomas deginti į farforinį trikampį ant stovo žiedo. Deginti galima tik d e g i k l i o liepsna. Iš pradžių tiglis atsargiai kaitinamas ir stengiamasi to paties degiklio liepsna uždegti filtrą. Filtrui užsidegus, atimamas degiklis ir leidžiama filtrui ramiai sudegti. Jei filtras užgęsta ne pilnai sudegęs, tad stengiamasi tokiu pat būdu jį iš naujo uždegti. Filtrui sudegus, tiglis atsargiai kaitinamas keletą minučių pridengtas, nes daugelis kaitinamų nuosėdų atpalaiduoja dujų ar vandens garų, kurie, staiga atsipalaiduodami, gali ištaškyti nuosėdas. Po to kaitinama pilna degiklio liepsna ar elektros krosnyje iki pastovaus svorio.

Degančio filtro anglis redukuoja kai kurias nuosėdas, pav., $PbSO_4$, SnO_2 ir kit. Tokiu atveju filtras deginamas atskirai nuo nuosėdų. Tam tikslui išdžiovintos nuosėdos atsargiai išpilamos iš filtro ant laikrodžio stiklo. Filtras sudeginamas tiglyje ir nuosėdos į jį sušluojamos šepetuku (tigliui ataušus).

Filtras turi taip sudegti, kad neliktų nė pėdsakų anglies.

Tuo metu tiglis statomas ant didelio laikrodžio stiklo, kad atsitiktinai išbirusias nuosėdas galima būtų surinkti. Kai kurios nuosėdos redukuojasi ir nuo dujų liepsnos, todėl geriau yra nuosėdas kaitinti uždengtuose tigliuose.

Ne visada yra patogu nuosėdas deginti atskirai nuo filtro, ypač kai jų labai nedaug. Tokiu atveju jos deginamos kartu su filtru, nepaisant vykstančios redukcijos. Redukuotos nuosėdos tame pačiame tiglyje vėl oksiduojamos. Pavyzdžiui, filtro anglis redukuoja SnO_2 nuosėdas iki palaido metalo:

$$SnO_2 + 2C = Sn + 2CO.$$

Pridėjus tiglin azoto rūgšties ir garinant ant vandens tynės, metalas oksiduojasi:

$$3Sn + 4HNO_3 = 3SnO_2 + 4NO + 2H_2O.$$

Išgarinus azoto rūgštį ir vandenį, tiglis su nuosėdomis kaitinamas iki pastovaus svorio. Tuo būdu visas alavas pasveriamas SnO_2 pavidalu.

19. Duomenų apskaičiavimas

Duomenų apskaičiavimas pareina nuo to, kas ir kaip buvo analizuojama.

P a v y z d y s 1. Sakysime, kad, analizuodami kalio sulfato tirpalą, buvome jo paėmę 20 ml. K_2SO_4 suradome a gr. Reikia apskaičiuoti tirpalo normalingumą.

$$K_2SO_4 \text{ gram-mol.} = 174{,}27 \text{ gr};$$

$$K_2SO_4 \text{ gram-ekviv.} = \frac{174{,}27}{2} = 87{,}135 \text{ gr}.$$

Viennormalinio tirpalo litre yra 87,135 gr K_2SO_4.

Viennormalinio tirpalo 20 ml bus: $\frac{87,\ 135.20}{1000} = 1{,}7427$ gr K_2SO_4.

Ieškomas tirpalo normalingumas (X_1) surandamas iš proporcijos:

$$X_1 : 1 = a : 1{,}7427;$$

$$X_1 = \frac{a}{1{,}7427}.$$

Pavyzdys 2. Analizuodami sieros rūgšties tirpalą, suradome b gr bario sulfato. Reikia apskaičiuoti, kiek buvo paimta $\frac{N}{10}$ H_2SO_4 tirpalo. Sieros rūgšties molekulė yra ekvivalentinė bario sulfato molekulei.

$$BaSO_4 \text{ deci-ekviv.} = \frac{BaSO_4 \text{ mol. sv.}}{2.10} = \frac{233.5}{20} = 11{,}675.$$

$$\text{Vienas ml } \frac{N}{10} \text{ tirpalo turi } \frac{11{,}675}{1000} = 0{,}011675 \text{ gr } BaSO_4.$$

Ieškomas $\frac{N}{10}$ H_2SO_4 tirpalo tūris (X_2) bus:

$$X_2 = \frac{b}{0{,}011675} \text{ ml.}$$

Pavyzdys 3. Analizuodami $\frac{N}{10}$ natrio arsenito tirpalą, suradome c gr arseno trisulfido. Reikia apskaičiuoti analizei paimto tirpalo tūrį.

As_2S_3 molekulė arseno atžvilgiu yra ekvivalentinė dviem NaH_2AsO_3 molekulėms. Arseno oksidacijos-redukcijos ekvivalentingumas lygus dviem, nes skirtumas tarp As^{+++} ir As^{+++++} yra du įlydžiai. Tuo būdu, As_2S_3 molekulės ekvivalentingumas bus keturi. Arseno trisulfido gramekvivalentas bus:

$$\frac{As_2S_3}{4} = \frac{214{,}06}{4} = 53{,}515 \text{ gr.}$$

$$1 \text{ ml } \frac{N}{10} \text{ tirpalo turės } \frac{53{,}515}{1000} = 0{,}053515 \text{ gr } As_2S_3.$$

Ieškomas $\frac{N}{10}$ arsenito tirpalo tūris (X_3) bus:

$$X_3 = \frac{c}{0{,}053515} \text{ ml.}$$

Pavyzdys 4. Geležies druskos analizei buvo pasverta d gr kietos medžiagos. Surandame e gr geležies trioksido. Reikia apskaičiuoti Fe_2O_3 kiekį nuošimčiais.

Ieškomi nuošimčiai (X_4) surandami iš proporcijos:

$$X_4 : 100 = e : d;$$

$$X_4 = \frac{100 \cdot e}{d} \%.$$

Pavyzdys 5. Aliuminio druskos analizei buvo pasverta f gr kietos medžiagos. Nustatyta g gr aliuminio trioksido. Reikia apskaičiuoti aliuminio kiekį nuošimčiais.

Aliuminio kiekį n, nustatytame Al_2O_3, surandame iš proporcijos:

$$n : g = 2Al : Al_2O_3;$$

$$n = \frac{2Al}{Al_2O_3} \cdot g = \frac{2.26,97}{101,94} \cdot g.$$

Aliuminio kiekį nuošimčiais (X_5) surandame iš proporcijos:

$$X_5 : 100 = n : f;$$

$$X_5 = \frac{100 \cdot n}{f} \%.$$

Pastaba. $\frac{2Al}{Al_2O_3} = 0,5291$ vadinamas faktoriumi. Tai yra skaičius, parodąs, kurią pasvertų nuosėdų dalį sudaro nustatomas elementas, eventualiai grupė. Gautą nuosėdų svorį padauginę iš atitinkamo faktoriaus, surandame mums rūpimo elemento, grupės arba junginio svorį nuosėdose. Faktoriai yra apskaičiuoti visiems, dažniau pasitaikantiems, nustatymams. Jie pateikiami tam tyčia sudarytose lentelėse, vadovėlių gale.

III SKYRIUS

ATSKIRI NUSTATYMAI SVORIO METODU

A. Nustatymai be nusėdinimo

20. Drėgmė

Kietos medžiagos drėgme paprastai suprantamas vanduo, išgaruojantis prie 100—105°. Reikia pažymėti, kad toje temperatūroje išgaruojantis vanduo gali būti mechaniškai įmaišytas, adsorbuotas, kristalizacinis ($Na_2SO_4 . 10H_2O$) ir konstitucinis [$Fe(OH)_3$]. Be to, ir toje temperatūroje išgaruoja dažnai ne visas medžiagoje esąs vanduo, o tik jo dalis. Todėl šiuo būdu nustatomas tik tam tikras konvencinis vandens kiekis.

Darbo eiga. 0,5—5 gr smulkiai sutrintos medžiagos pasveriama pastovaus svorio džiovinimo lėkštėje, sveriamajame stiklelyje arba net tiglyje. Pilant į indą, stengiamasi medžiagą paskirstyti indo dugne lygiu, nestoru sluoksniu, nes tatai pagreitina džiovinimą. Nudengtas indas su pasverta medžiaga įstatomas džiovinimo spinton ir laikomas 2—3 val prie 100—105°. Po to pernešamas jis į eksikatorių ir po 30 min pasveriamas. Džiovinimas, aušinimas ir svėrimas kartojami iki pastovaus svorio. Džiovinimą kartojant ir ieškant tuščio indo pastovaus svorio, džiovinama tik po vieną valandą ir aušoma eksikatoriuje 30 min.

Duomenų apskaičiavimas. Tuščio tiglio pastovus svoris — a gr.

Tiglio svoris su medžiaga — b gr.

Pastovus svoris tiglio su medžiaga — c gr.

Medžiagos paimta — (b—a) gr.

Drėgmės rasta — (b—c) gr.

Drėgmės nuošimtis (X) surandamas iš proporcijos:

$$X : 100 = (b—c) : (b—a);$$

$$X = \frac{b—c}{b—a} 100\ \%.$$

21. Nuostolis kaitinant

Iš kaitinamų medžiagų atsipalaiduoja paprastai visas vanduo, anglies dioksidas (esant karbonatams) ir visos kitos lakios medžiagos, kaip, pav., gyvsidabrio junginiai, amonio druskos ir t. t. Atvirame ore kaitinamos organinės medžiagos sudega, atpalaiduodamos anglies dioksidą. Kaitinama atdarame tiglyje degiklio liepsna arba elektros krosnyje.

Darbo eiga. 0,3—0,7 gr smulkiai sutrintos medžiagos pasveriama pastovaus svorio porceleniniame tiglyje. Uždengtas tiglis su medžiaga įstatomas į farforinį trikampį ir 5—10 min atsargiai šildomas maža Bunzeno degiklio liepsna. Po to tiglis nudengiamas ir kaitinamas pilna degiklio liepsna arba elektros krosnyje. Staiga tiglio negalima įkaitinti, kad atsipalaiduojančios dujos neištaškytų medžiagos. Dėl tos pat priežasties tiglis pradžioje laikomas uždengtas arba bent pridengtas, kad sulaikytų išmetamas iš jo kietas medžiagos daleles. Valandą pakaitintas tiglis dedamas eksikatoriun ir po 30 min pasveriamas. Kaitinimas ir aušinimas kartojami iki pastovaus svorio.

Medžiagos svorio sumažėjimas apskaičiuojamas nuošimčiais, kaip yra aprašyta nustatant drėgmę (20 psk.).

22. Šarminių metalų chloridai

Chloridų tirpalas, kuriame gali būti ir palaidos druskos rūgšties, išgarinamas pasvertoje lėkštėje. Vandens likučiai pašalinami atsargiai kaitinant ir likusi druska pasveriama.

Darbo eiga. Į pastovaus svorio kvarcinę, platininę lėkštelę arba didelį porceleninį tiglį suplaunamas atmatuotas chloridų tirpalo kiekis ir sausai išgarinamas ant vandens tynės. Tirpalo imama tiek, kad sausų chloridų būtų 0,2—0,4 gr. Jei atmatuotas tirpalas yra stiklinėje, tad jis iš stiklinės perpilamas lėkštelėn. Stiklinė 4—6 kartus perplaunama nedideliu vandens kie-

kiu visiems chloridamas surinkti lėkštelėje. Išgarinus, lėkštelė nuimama nuo tynės r jos dugnas nušluostomas rankšluosčiu. Po to lėkštelė uždengiama laikrodžio stiklu ir įstatoma džiovinimo spintelėn. Per 30 min spintelės temperatūra palengva keliama iki 150—200°, ir po to toje temperatūroje viskas laikoma 15 min. Mat, chloridų kristalų viduje lieka vandens, kuris aukštesnėje temperatūroje plėšo kristalus, ir pastarieji sproginėja. Dėl to tatai lėkštelę reikia uždengti, kad, kristalams sproginėjant, medžiaga neišsoktų. Sproginėjimo pavojus mažėja, palengva keliant džiovinimo spintelės temperatūrą.

Pabaigus džiovinti, lėkštelė nudengiama, pastatoma ant didelio farforinio trikampio stovo žiede ir 10—15 minučių atsargiai kaitinama, vedžiojant dugnu nerūkstančią degiklio liepsną. Reikia žiūrėti, kad lėkštelė raudonai neįkaistų, nes raudonoje kaitroje chloridai sublimuojasi. Kaitinta lėkštelė, 30 min aušinama eksikatoriuje ir pasveriama. Stengiamasi greitai pasverti, nes chloridai yra higroskopiškos medžiagos. Kaitinimas ir aušinimas kartojami iki pastovaus svorio.

Duomenų apskaičiavimas. Žinant tirpalo normalingumą, reikia apskaičiuoti jo tūrį.

Tirpalo normalingumas — N.

Chlorido gram-ekvivalentas — b gr.

Chlorido nustatyta (pasverta) — c gr.

Ieškomą tirpalo tūrį (X) surandame iš proporcijos:

$$X : 1000 = c : b \cdot N;\ X = \frac{c}{b \cdot N} \cdot 1000 \text{ ml.}$$

Tirpalo tūrį galima apskaičiuoti, turint vieną kurį nors chloridą, bet ne chloridų mišinį.

23. Šarminių metalų arba mangano sulfatai

Sulfato tirpalas išgarinamas pasvertoje lėkštėje ar tiglyje. Kaitinant išgarinami vandens likučiai ir sieros rūgšties perteklius; po to pasveriama. Jei yra H_2SO_4 perteklius, tad kaitinant pasigamina hidro ir vėliau piro sulfatų (Mn virsta tiesiog $MnSO_4$):

$$Na_2SO_4 + H_2SO_4 = 2NaHSO_4 = Na_2S_2O_7 + H_2O.$$

Smarkiai kaitinami pirosulfatai skyla ir vėl virsta sulfatais:

$$Na_2S_2O_7 = Na_2SO_4 + SO_3.$$

Piro druskų skilimo temperatūroje šiek tiek garuoja ir normalūs sulfatai. To galima išvengti, jei, nustojus atsipalaiduoti (kaitinimo metu) H_2SO_4 garams, lėkštė ataušinama ir joje esanti druska sušlapinama konc. amoniako tirpalu. NH_3 tirpalą atsargiai nugarinus, vėl reikia kaitinti, kaip pirmą kartą, iki pastovaus svorio (15—20 min). Čia NH_3 vaidmuo suprantamas taip:

$$Na_2S_2O_7 + 2NH_3 + H_2O = Na_2SO_4 + (NH_4)_2SO_4.$$

Kaitinamas amonio sulfatas skyla:

$$(NH_4)_2SO_4 = 2NH_3 + H_2SO_4.$$

D a r b o e i g a. Sulfato tirpalas (apie 0,3—0,5 gr sulfato), kuriame gali būti sieros rūgšties perteklius, išgarinamas pastovaus svorio kvarcinėje ar platininėje lėkštėje arba ir porceleniniame tiglyje, kaip yra aprašyta nustatant chloridus (22 psk.). Po to lėkštė nuimama nuo tynės, nuvalomas jos dugnas, statoma ant didelio farforinio trikampio trauko spintoje ir palengva kaitinama. Degiklio liepsna vedžiojama lėkštės dugnu, kol kyla sunkūs, balti sieros rūgšties garai. Raudonos kaitros reikia vengti, kad neišgaruotų sulfatų dalis.

24. Šarminių metalų karbonatai, hidroksidai arba oksidai

Analizuojamoji medžiaga ištirpinama vandenyje. Tirpalas parūgštinamas druskos arba sieros rūgštimi:

$$Na_2CO_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2O + CO_2;$$

$$Na_2CO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2O + CO_2.$$

Pasigaminęs chlorido arba sulfato tirpalas išgarinamas. Likusi sausa druska pasveriama. Pagal chlorido arba sulfato svorį apskaičiuojamas šarminio metalo ar atitinkamo oksido, hidroksido ar karbonato kiekis.

D a r b o e i g a. 0,3—0,4 gr smulkiai sutrintos analizuojamos medžiagos pasveriama ir supilama nedidelėn stiklinėn. Stiklinės sienele pripilama 5—10 ml vandens ir maišoma, kol ištirpsta. Jei

lieka netirpių dalių, tad jos nufiltruojamos per paprastą popierinį filtrą. Filtras gerai perplaunamas vandeniu ir filtratas surenkamas kiton stiklinėn. Netirpios dalys išmetamos arba, jei reikia, nustatomas jų kiekis (žiūr. 187 psk.).

Vienu ar kitu būdu gautas stiklinėje skaidrus tirpalas uždengiamas laikrodžio stiklu. Pridedamas vienas lašas metiloranžo tirpalo ir pilama prask. druskos arba sieros rūgštis, kol indikatorius parodo rūgščią reakciją (tampa raudonas). Didelio sieros rūgšties pertekliaus reikia vengti. Parūgštintas tirpalas uždengtoje stiklinėje pašildomas 20 — 30 min CO_2 burbuliukams išvaryti. Po to laikrodžio stiklas nuplaunamas tirpalan. Tirpalas dalimis perpilamas į pastovaus svorio didelį tiglį arba į kvarcinę lėkštę. Nugarinus, stiklinė gerai išplaunama tiglin arba lėkštėn ir nustatomas chloridų arba sulfatų kiekis, kaip 22 arba 23 psk. aprašyta.

Duomenų apskaičiavimas. Sakysime, buvo nustatomas natrio kiekis natrio karbonate. Nustatymui paimta a gr medžiagos ir gauta b gr natrio chlorido.

Natrio kiekį (X_1) surasime iš proporcijos:

$$X_1 : b = Na : NaCl \quad \text{arba} \quad X_1 : b = 23 : 58{,}46.$$

Natrio atominis svoris yra 23, o natrio chlorido molek. svoris — 58,46. Iš proporcijos turime:

$$X_1 = \frac{Na}{NaCl} . b \text{ arba } X_1 = \frac{23}{58{,}46} . b = 0{,}3934 . b \text{ gr.}$$

Natrio kiekį karbonate apskaitome nuošimčiais (X_2) iš proporcijos:

$$X_2 : 100 = (0{,}3934 . b) : a;$$

$$X_2 : = 0{,}3934 . \frac{b}{a} . 100\,\%.$$

B. Kristalinės nuosėdos

25. Sulfatai

SO_4^{--} nusėdinimas bario chlorido pertekliumi rūgščiame tirpale:

$$SO_4^{--} + Ba^{++} = BaSO_4.$$

Bario sulfato nuosėdos nufiltruojamos, perplaunamos ir, sudeginus filtrą, pasveriamos.

Beveik išimtinai šiuo metodu naudojamasi, nustatant SO_3 kiekį sulfatuose ir sieros — sulfiduose. Sulfidų analizėje pirmiausia siera oksiduojama iki sieros rūgšties ir tik po to nusėdinamas SO_4^{--}. Iš bario sulfato nuosėdų svorio tiesiog apskaičiuojamas sulfide esąs sieros kiekis.

$BaSO_4$ adsorbuoja Al^{+++} Cr^{+++} ir Fe^{+++} (bet ne Fe^{++}) junginius; suminėti ionai kliudo nustatymui, nes užteršia bario sulfato nuosėdas.

Jei nusėdinama greitai ir jei nusėdinami tirpalai yra koncentruoti, $BaSO_4$ gali užsiteršti bario chloridu. Dėl tos priežasties dažnai gaunama per daug nuosėdų, nors jų dalis, perplaunant, ir ištirpsta.

Nusėdintos ir šildomos $BaSO_4$ nuosėdos sustambėja, nes smulkių nuosėdų tirpingumas yra didesnis negu stambių. Smulkesnės nuosėdos tirpsta ir jų sąskaiton auga stambesni kristalai. Šildymas pagreitina procesą. Šią savybę turi visos kristalinės nuosėdos.

Darbo eiga. 0,2—0,3 gr smulkiai sutrintos analizuojamos medžiagos pasveriama 200 ml stiklinėje. Pasvertoji medžiaga ištirpinama druskos rūgštimi parūgštintame vandenyje ir praskiedžiama iki 70—100 ml. Jei analizuoti tirpalą, tad jo reikia paimti 20—30 ml $\left(\frac{N}{10}\right)$, parūgštinti druskos rūgštimi ir praskiesti iki 70—100 ml. Praskiestas tirpalas šildomas iki virimo; po to lašais pilamas karštas, praskiestas $\frac{N}{2}$ bario chlorido tirpalas, kol bario sulfatas visiškai nusėda. Bario sulfatui nusėdus, pripilama 2—3 ml bario chlorido tirpalo pertekliaus nuosėdų tirpingumui sumažinti. Po to šildoma 1—2 valandas ant vandens tynės, kad nuosėdos sustambėtų ir tirpalas taptų skaidrus. Stambios nuosėdos gerai filtruojasi ir gerai persiplauna.

Nuimta nuo vandens tynės stiklinė uždengiama laikrodžio stiklu ir pastatoma nusistoti. Po 3—4 valandų jau galima filtruoti. $BaSO_4$ nuosėdos filtruojamos per tankų, be pelenų, filtrą ir plaunamos destiliuotu vandeniu, kol nutekančiame filtrate nelieka Cl^- (tikrinama $AgNO_3$ tirpalu!). Piltuvėlis su perplautomis nuosėdomis išdžiovinamas džiov. cilinderyje. Sausas filtras su nuosė-

domis įdedamas į pastovaus svorio porcelenini tiglį ir sudeginamas. Deganti filtro anglis redukuoja bario sulfatą:

$$BaSO_4 + 2C = BaS + 2CO_2.$$

Sudegus angliai, bario sulfidas, kaitinamas oro deguonies įtakoje, vėl oksiduojasi:

$$BaS + 2O_2 = BaSO_4.$$

Tuo būdu nuosėdos, kaitinamos iki pastovaus svorio, kiekybiškai virsta bario sulfatu. $BaSO_4$ nuosėdas galima kaitinti degikliu arba elektros krosnyje.

$BaSO_4$ nuosėdų svorį padauginę iš 0,1373, gauname S svorį, o padauginę iš 0,3429 — SO_3 svorį, kuriuos galima išreikšti nuošimčiais (žiūr. 19 psk.).

26. Baris

Baris nusėdinamas sieros rūgštimi parūgštintame druskos rūgštimi tirpale:

$$Ba^{++} + SO_4^{--} = BaSO_4.$$

Nuosėdos nufiltruojamos, perplaunamos ir, filtrą sudeginus, pasveriamos.

Darbo eiga. 0,4—0,6 gr susmulkintos medžiagos pasveriama 200 ml stiklinėje ir ištirpinama druskos rūgštimi parūgštintame vandenyje. Jei analizuoti tirpalą, tad jo reikia paimti 20—30 ml $\left(\frac{N}{10}\right)$ ir parūgštinti druskos rūgštimi.

Tirpalas praskiedžiamas iki 70—100 ml ir sušildomas. Į karštą tirpalą lašinama karšta praskiesta $\left(\frac{N}{2}\right)$ sieros rūgštis, kol baris visiškai nusėda (nebesidaro nuosėdų). Po to pridedama 1—2 ml praskiestos $\left(\frac{N}{2}\right)$ sieros rūgšties perteklius ir 1—2 val šildoma ant vandens tynės, kad nuosėdos sustambėtų.

Esant stipriai rūgščiam tirpalui arba pridėjus didelį sieros rūgšties perteklių, gali pasidaryti tirpi hidro druska:

$$Ba^{++} + 2SO_4^{--} + 2H^+ = Ba(HSO_4)_2.$$

Tokiu atveju baris nevisai tenusėda.

Toliau elgiamasi (filtruojama, džiovinama ir deginama), kaip yra aprašyta nustatant sulfatus (25 psk.). Bario kiekis arba tirpalo tūris apskaičiuojamas pagal bario sulfato nuosėdų svorį. $BaSO_4$ nuosėdų svorį padauginę iš 0,5884, gauname Ba svorį.

27. Švinas

Švinas nusėdinamas sieros rūgštimi švino druskos tirpale:

$$Pb^{++} + SO_4^{--} = PbSO_4.$$

Nuosėdos nufiltruojamos, perplaunamos, išdžiovinamos ir pasveriamos. Šiuo metodu švinas dažniausiai atskiriamas nuo kitų metalų ir nustatomas. Jo silpna pusė yra nemažas $PbSO_4$ tirpingumas. Visi nurodymai švino sulfato tirpingumui sumažinti turi būti rūpestingai vykdomi.

Darbo eiga. 0,3—0,6 gr susmulkintos medžiagos pasveriama 100 ml lėkštėje ir ištirpinama vandenyje ar pusiau vandeniu praskiestoje azoto rūgštyje. Tirpalas praskiedžiamas vandeniu iki 20 ml ir pridedama 3—4 ml konc. sieros rūgšties.

Jei analizuoti tirpalą, tad jo paimama 20—30 ml ($\frac{N}{10}$), supilama į lėkštę ir pridedama 3—4 ml konc. sieros rūgšties.

Lėkštė statoma ant vandens tynės ir jos turinys, kiek galima, išgarinamas. Po to lėkštė dedama ant farforinio trikampio ar asbestuoto tinklelio traukos spintoje ir atsargiai kaitinama degikliu, kol pradeda atsipalaiduoti balti, sunkūs sieros rūgšties garai. Svarbu, kad tirpale buvusios rūgštys (HCl, HNO_3) būtų kiekybiškai išgarintos, nes jos žymiai padidina $PbSO_4$ tirpingumą. Lėkštei ataušus, likusi sieros rūgštis praskiedžiama vandeniu iki 40—50 ml ir pašildoma. Tirpalui ataušus, pridedama 10 ml alkoholio $PbSO_4$ tirpingumui sumažinti. Po to sumaišoma ir paliekama 4—20 val nusistoti.

Kai analizuojamame tirpale, be švino, yra ir kitų metalų ionų, pav., Cu^{++}, Zn^{++} ir tt. (lydiniu analizėje), tad šildymo metu reikia maišyti, kad išsiskyrę tirpūs vario ir cinko sulfatai ištirptų, ir tik po to pridedama alkoholio. Švino sulfato tirpingumas yra žymiai mažesnis vandens ir alkoholio mišinyje negu viename vandenyje.

Filtruojama per pastovaus svorio Gooch'o arba filtravimo tiglį ir keletą kartų perplaunama 3—4% sieros rūgšties tirpalu. Sausai

išsiurbtas tiglis du kartus perplaunamas grynu alkoholiu, kad būtų pašalinta sieros rūgštis. Tiglis su nuosėdomis džiovinamas džiovinimo spintoje prie 150—170° iki pastovaus svorio. Švino kiekis arba tirpalo tūris apskaičiuojamas pagal švino sulfato nuosėdų svorį.

P a s t a b a. Švino sulfato nuosėdas galima filtruoti per popierinį filtrą ir pasverti paprastame porceleniniame tiglyje. Tatai rekomenduotina tuo atveju, kai turima nedaug nuosėdų. Daroma taip: nuosėdos nufiltruojamos per tankų, be pelenų, filtrą; perplaunamos 3—4% sieros rūgšties tirpalu ir, dar būdamos drėgnos, sudeginamos pastovaus svorio tiglyje.

Jei yra daug nuosėdų, jas reikia dar perplauti ir alkoholiu, o paskui išdžiovinti. Išdžiovintos nuosėdos išpilamos ant laikrodžio stiklo. Filtras sudeginamas tiglyje. Tiglis ataušinamas ir į jį subraukiamos visos nuosėdos (žiūr. 18 psk.). Po to nuosėdos atsargiai kaitinamos, kol pradingsta pilka jų spalva.

Filtrą deginti ir nuosėdas kaitinti reikia kiek galima žemesnėje temperatūroje. Reikia tik tiek kaitinti, kad filtro anglis visiškai sudegtų ir liktų baltas $PbSO_4$. Perkaitintos nuosėdos skyla ir nusidažo geltona arba oranžine švino oksidų spalva:

$$PbSO_4 = SO_3 + PbO.$$

Degančio filtro anglis redukuoja nuosėdas iki metalo:

$$PbSO_4 + C = SO_3 + CO + Pb.$$

Filtrui sudegus ir tigliui ataušus, pridedama į jį 2 ml konc. azoto rūgšties:

$$3Pb + 8NHO_3 = 3Pb(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O.$$

Tiglio turinys sausai išgarinamas ant vandens tynės ir po to pridedama 1—2 lašai konc. sieros rūgšties:

$$Pb(NO_3)_2 + H_2SO_4 = PbSO_4 + 2HNO_3.$$

Sieros rūgšties perteklius pašalinamas atsargiai kaitinant tiglį Bunzeno degiklio liepsna. Po to nuosėdos pasveriamos.

Kaitinti reikia vedžiojant liepsną tiglio dugnu, kad nuosėdos nepasiektų raudonos kaitros ir nesuskiltų. Pageltusias nuosėdas reikia iš naujo veikti azoto ir sieros rūgštimi ir tuo būdu paversti sulfatu. Kaitinama sieros rūgštis susirenka kartais viršūtinėje tiglio dalyje, todėl pravartu pakaitinti ir tiglio kraštus.

28. Kalcis

Kalcis nusėdinamas oksalatais amoniakiniame kalcio druskų tirpale:

$$Ca^{++} + C_2O_4^{--} = CaC_2O_4.$$

Kaitinamos nuosėdos pavirsta kalcio oksidu, kuris ir pasveriamas:

$$CaC_2O_4 = CaO + CO_2 + CO.$$

Kalcis nustatomas ir atskiriamas nuo magnio beveik išimtinai šiuo metodu. Kaitinamas kalcio oksalatas gali virsti oksido ir karbonato mišiniu. Kad to nebūtų, nuosėdas reikia kaitinti kiek galima aukštesnėje temperatūroje. Kaitinimui geriausiai tinka platininis tiglis, nes jame nuosėdos lengviau įkaista.

Darbo eiga. Apie 0,5 gr susmulkintos medžiagos pasveriama 200 ml stiklinėje ir ištirpinama vandenyje arba praskiestoje druskos rūgštyje. Tirpalas praskiedžiamas iki 50 ml ir po to pridedami keli lašai konc. HCl.

Jei analizuojamas tirpalas, tad jisai praskiedžiamas iki suminėto tūrio ir parūgštinamas. Po to pašildomas ir pripilama 50 ml karšto oksalo rūgšties tirpalo. Oksalo rūgšties tirpalas paruošiamas taip: kiekvienam 0,1 gr numatomo gauti Ca imama 0,4—0,5 gr oksalo rūgšties ir ištirpinama 50-je ml vandens.

Supylus oksalo rūgšties tirpalą, įlašinama pora lašų metiloranžo; po to maišoma stikline lazdele ir pilamas lašais praskiestas amoniako tirpalas, kol indikatorius parodo šarminę reakciją (tampa geltonas). Po to pridedama dar 1—2 ml NH_3 tirpalo ir pastatoma 5—20 val nusistoti. Filtruojama per tankų be pelenų filtrą ir plaunama 1% amonio oksalato tirpalu, kol nutenkantis filtratas, parūgštintas azoto rūgštimi, rodo Cl^- reakciją ($AgNO_3$). Perplautos CaC_2O_4 nuosėdos džiovinamos, atsargiai sudeginamos tiglyje ir kaitinamos elektros krosnyje ar pučiamuoju degikliu iki pastovaus svorio.

CaO nuosėdos sveriamos uždengtame tiglyje, nes jos godžiai sugeria CO_2 ir vandens garus. Dėl tos priežasties patartina aušinti kalcio oksido nuosėdas eksikatoriuje, kuriame vietoje kalcio chlorido yra įdėtas kalcio oksidas. Kalcio kiekis apskaičiuojamas pagal kalcio oksido svorį.

Pastaba. Vietoje oksalo rūgšties galima nusėdinti kalcį amonio oksalatu. Daroma taip: rūgštus tirpalas neutralinamas amoniaku ir šildomas iki virimo; po to lašais supilamas reikiamas kie-

kis karšto amonio oksalato tirpalo; 0,1 gr tikimo gauti kalcio oksido reikia imti 10 ml šalto prisotinto $(NH_4)_2C_2O_4$ tirpalo; pilant amonio oksalatą, tirpalas maišomas stikline lazdele; supylus amonio oksalatą, lašinamas praskiestas amoniakas, kol tirpalo reakcija tampa šarminė; po to tirpalas paliekamas nusistoti.

29. Fosfatai

PO_4^{---} nusėdinamas amoniakiniu magnio chlorido tirpalu:

$$Na_2HPO_4 + NH_3 + MgCl_2 = Mg(NH_4)PO_4 + 2NaCl;$$

$$PO_4^{---} + NH_4^{+} + Mg^{++} = MgNH_4PO_4.$$

Kaitinamas magnio amonio fosfatas virsta magnio piroforsfatu ir tokiame pavidale pasveriamas:

$$2MgNH_4PO_4 = Mg_2P_2O_7 + 2NH_3 + H_2O.$$

Taip nustatomi fosfatai, kai tirpale nėra metalų, sudarančių nuosėdas su amoniaku. Šiam metodui kliudo Fe, Al, Cr, bet taip pat ir Ca, Mn, Zn ir kiti metalai. Kalcis, manganas ir cinkas gamina taip pat netirpius fosfatus kaip ir magnis. Tuo būdu gaunasi svėrimui netinkamas fosfatų mišinys.

Fosforo kiekis lydiniuose taip pat nustatomas šiuo metodu. Reikia tik fosforą suoksiduoti iki fosforo rūgšties.

Darbo eiga. Susmulkinto fosfato pasveriama tiek, kad jame būtų apie 0,1 gr fosforo. Pasvertoji medžiaga 200 ml stiklinėje apipilama 50 ml vandens. Pridedama 0,5 ml konc. druskos rūgšties ir maišoma, kol ištirpsta (I tirpalas). Kai analizuojama tirpalas, tai jis paruošiamas laikantis tų pačių nurodymų.

Kitoje stiklinėje ištirpinama 3 gr amonio chlorido ir tiek magnio chlorido, kad 0,1 gr P tektų 1 gr $MgCl_2 . 6H_2O$, ir praskiedžiama vandeniu iki 50 ml (II tirpalas).

Antrasis tirpalas supilamas į pirmąjį ir, lazdele maišant, lašinamas prask. amoniakas, kol pasirodančios nuosėdos nebeištirpsta. Dar 2—3 min maišoma nepilant amoniako, kad amorfinės nuosėdos virstų kristalinėmis. Po to vėl maišoma ir lašinamas amoniakas, kol nustoja darytis nuosėdos. Baigus nusėdinimą, pripilama 2—3 ml konc. amoniako ir paliekama 10—20 val nusistoti. Filtruojama per tankų, be pelenų filtrą ir plaunama šaltu 1—2% NH_3

tirpalu, kol nutekantis filtratas, parūgštintas HNO_3, rodo Cl^- reakciją ($AgNO_3$).

Perplautos nuosėdos išdžiovinamos, atsargiai sudeginamos tiglyje ir kaitinamos pučiamuoju degikliu arba elektros krosnyje iki pastovaus svorio. Fosforo arba fosforo pentoksido kiekis apskaičiuojamas pagal magnio pirofosfato svorį.

Jei po kaitinimo $Mg_2P_2O_7$ nuosėdos lieka juodos, tad patartina jas sušlapinti konc. azoto rūgštimi ir, pastarąją ant tynės išgarinus, kaitinti iki pastovaus svorio. Kai nuosėdų spalva esti tik pilka, tai nėra reikalo dėti azoto rūgšties, nes anglies kiekis tada būna višiškai nežymus ir į nuosėdų svorį neatsiliepia.

Nuosėdų juoda spalva atsiranda nuo nesudegusios filtro anglies. Anglis, paliesta azoto rūgšties, lengvai sudega, ir nuosėdos lieka visiškai baltos.

Dedamas amonio chloridas tiesiogiai nusėdinimo reakcijoje nedalyvauja, bet jo nurodytas kiekis reikalingas, kad nuo amoniako neatsirastų $Mg(OH)_2$ nuosėdų.

Nusėdinimo metu maišant tirpalą, lazdelė privalo neliesti stiklinės sienelių. Paliestose vietose taip stipriai prikimba nuosėdos, kad filtruojant ne visada tegalima jas nuimti. Nuosėdos stipriai prikimba ir prie nešvarių lazdelės ir stiklinės vietų. Todėl šiam nustatymui vartojami indai turi būti kuo rūpestingiausiai išvalyti.

Patariama nusėdinti prie 45°, nes toje temperatūroje išsiskyrusios $MgNH_4PO_4 . 6H_2O$ nuosėdos labai gerai filtruojasi.

30. Magnis

Magnis nusėdinamas fosfatais magnio druskų tirpale:

$$Mg^{++} + NH_4^+ + PO_4^{---} = Mg . NH_4 . PO_4.$$

Nuosėdas nufiltravus, išdžiovinus ir sudeginus, jos pasveriamos kaip $Mg_2P_2O_7$ (žiūr. fosfatų nustatymą 29 psk.). Magnis nustatomas beveik išimtinai šiuo metodu. Jam nekliudo tik šarminiai metalai. Jei yra kitų metalų, tad juos reikia pirma atskirti.

Darbo eiga. 200 ml stiklinėje pasveriama susmulkintos medžiagos tiek, kad joje būtų apie 0,1—0,2 gr magnio. Pasvertoji medžiaga ištirpinama vandenyje arba praskiestoje druskos rūgštyje. Tirpalas praskiedžiamas vandeniu iki 50 ml, pridedama 0,5 ml konc. druskos rūgšties ir apie 3 gr ištirpinto amonio chlorido.

Analizuojant tirpalą, jis paruošiamas laikantis tų pačių nurodymų.

Kitoje stiklinėje 50 ml vandens ištirpinama natrio hidrofosfato 50% daugiau, negu nusėdinimui reikalinga (2—3 gr). Abu tirpalai pašildomi iki 45° (galima ir nešildyti). Antrasis tirpalas supilamas į pirmąjį. Toliau elgiamasi, t. y. maišoma, dedamas amoniakas ir t. t., kaip fosfatų analizėje.

Magnio arba magnio oksido kiekis apskaičiuojamas pagal $Mg_2P_2O_7$ nuosėdų svorį.

31. Manganas

Manganas nusėdinamas amoniakiniame mangano druskų tirpale amonio fosfatu:

$$Mn^{++} + NH_4^+ + PO_4^{---} = MnNH_4PO_4.$$

Nufiltruotos ir iškaitintos nuosėdos pasveriamos:

$$2MnNH_4PO_4 = Mn_2P_2O_7 + 2NH_3 + H_2O.$$

Šiam metodui kliudo daugelis metalų ir juo retai tegalima naudotis.

Darbo eiga. 0,3—0,5 gr susmulkintos mangano druskos pasveriama didelėje stiklinėje ir ištirpinama druskos rūgštimi parūgštintame vandenyje. Tirpalan pridedama 6—10 gr ištirpinto amonio chlorido ir praskiedžiama vandeniu iki 150—200 ml.

Analizuojant tirpalą, jis paruošiamas laikantis tų pačių nurodymų.

Į turimą tirpalą pridedama 2 gr ištirpinto amonio fosfato, silpnai pašarminama (metiloranžas) amoniaku ir pašildoma iki virimo. Amorfinės $MnNH_4PO_4$ nuosėdos virsta kristalinėmis. Po to pridedama keletas lašų konc. amoniako ir po 1—2 val nufiltruojama per Gooch'o arba filtravimo tiglį. Nuosėdos plaunamos silpnai amoniaku pašarmintu vandeniu. Tiglis su nuosėdomis išdžiovinamas ir įstatomas į kitą didelį tiglį, kuriame 10—20 min atsargiai kaitinamas. Degiklio liepsna didinama palengva. Po to kaitinama elektros krosnyje iki pastovaus svorio. Mangano arba mangano oksido kiekis apskaičiuojamas pagal $Mn_2P_2O_7$ nuosėdų svorį. $MnNH_4PO_4$ nuosėdas galima filtruoti ir per tankų be pelenų filtrą. Tada filtras reikia deginti atskirai nuo nuosėdų, nes degančio filtro anglis jas lengvai redukuoja (žiūr. 18 psk.).

32. Cinkas

Cinkas nusėdinamas amonio fosfatu silpnai rūgščiame cinko druskos tirpale:

$$ZnCl_2 + (NH_4)_3PO_4 = ZnNH_4 . PO_4 + 2NH_4Cl.$$

Nufiltruotos nuosėdos išdžiovinamos prie 105° ir pasveriamos. Nuosėdas iškaitinti ir sverti galima cinko pirofosfato pavidalu, kaip manganą nustatant (31 psk.). Kaitinamas cinko amonio fosfatas virsta pirofosfatu:

$$2Zn . NH_4 . PO_4 = Zn_2P_2O_7 + 2NH_3 + H_2O.$$

Šis cinko nustatymo metodas yra patogus ir tikslus. Didelis jo trūkumas yra tas, kad kartu su cinku čia nusėda ir žemės šarminiai metalai ir magnis. Juo negalima naudotis nustatant cinką mineraluose, nes ten beveik visada esti kalcio. Už tai jis labai tinka lydinių analizėje, nes lydiniuose paprastai nebūna žemės šarminių metalų.

Darbo eiga. 200 ml stiklinėje pasveriama susmulkintos medžiagos tiek, kad joje būtų apie 0,1—0,2 gr cinko. Ištirpinama praskiestoje druskos arba sieros rūgštyje. Tirpalan pridedama 2—3 gr ištirpinto amonio chlorido ir praskiedžiama iki 80 ml. Praskiestan tirpalan pridedama keli lašai metiloranžo tirpalo ir, lazdele maišant, silpnai pašarminama (geltona spalva) prask. amoniaku. Po to maišoma ir lašinama keli lašai prask. druskos ar sieros rūgšties, kad tirpalas įgytų silpnai rūgščią reakciją.

Analizuojant tirpalą, jis paruošiamas čia aprašytu būdu. Į taip paruoštą tirpalą įpilama 2—3 gr amonio fosfato, ištirpinto 20 ml vandens. Šildoma 15 min ant vandens tynės, kad išsiskyrusios nuosėdos virstų kristalinėmis. Tirpalas su nuosėdomis 10 min aušinamas ir filtruojamas per Gooch'o tiglį. Nuosėdos plaunamos 1% amonio fosfato tirpalu, kol tik azoto rūgštimi parūgštintas nutekantis filtratas rodo Cl^- reakciją ($AgNO_3$). Po to nuosėdos du kartu perplaunamos trupučiu vandens, kad būtų išplautas amonio fosfatas. Perplautos nuosėdos džiovinamos prie 105° iki pastovaus svorio. Cinko arba cinko oksido kiekis apskaičiuojamas pagal $Zn . NH_4 . PO_4$ nuosėdų svorį.

33. Arsenatai

Arsenatas nusėdinamas amoniakiniu magnio chlorido tirpalu:

$$AsO_4^{---} + NH_4^{+} + Mg^{++} = Mg \cdot NH_4 \cdot AsO_4.$$

Jei tirpale yra kalio arba sulfato ionų, tad nuosėdos jais užsiteršia (adsorbcija). Užterštas nuosėdas reikia valyti.

Magnio amonio arsenatas, kaitinamas aukštoje temperatūroje, virsta piroarsenatu:

$$2Mg \cdot NH_4 \cdot AsO_4 = Mg_2As_2O_7 + 2NH_3 + H_2O.$$

Magnio piroarsenatas lengvai redukuojasi, todėl jo negalima deginti kartu su filtru. Šiam metodui kliudo fosfatai ir daugelis metalų.

Darbo eiga. 200 ml talpos stiklinėje pasveriama susmulkintos medžiagos tiek, kad joje būtų apie 0,2 gr As. Apipilama 10—20 ml vandens, pridedama 3 ml konc. HCl ir maišoma, kol ištirpsta.

Analizuojant tirpalą, jis paruošiamas laikantis tų pačių nurodymų. Paruoštas tirpalas pašarminamas konc. amoniaku ir praskiedžiamas vandeniu iki 70—100 ml. Tirpalą maišant lazdele, stengiamasi nepaliesti stiklinės sienelių (žiūr. 29 psk). Po to lašinama apie 20 ml magnio mišinio.

Arsenato nusėdinimui vartojamas magnio mišinys paruošiamas taip: 5 gr kristalinio $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ir 10 gr NH_4Cl ištirpinama 65 ml vandens; tirpalas praskiedžiamas konc. NH_3 iki 100 ml; naujai pagamintas tirpalas drumsčiasi, todėl jis paliekamas 24 val nusistoti; nusistojęs ir perfiltruotas tirpalas tinka vartojimui; pagamintą tirpalą galima vartoti ir fosfato nusėdinimui.

0,1 gr As reikia imti 10 ml magnio mišino. Nusėdinimą pabaigus, pripilama 15—20 ml konc. NH_3, sumaišoma ir paliekama 12—24 val nusistoti. Jei arsenato tirpale nebuvo K^+ arba SO_4^{--}, tad toliau elgiamasi, kaip A skyrelyje aprašyta.

Jei tirpale yra kalio arba sulfatų, tad virš nuosėdų esantis skystis nupilamas per mažą filtrą. Nupilant stengiamasi, kad nuosėdos liktų stiklinėje. Nupiltas skystis atimamas, ir po piltuvėliu statoma stiklinė su nuosėdomis. Į filtrą patekusios nuosėdos ištirpinamos, pilant 12 ml šiltos prask. azoto rūgšties (3 ml konc. HNO_3 +9 ml H_2O). Filtras perplaunamas HNO_3 parūgštintu van-

deniu. Tirpinant nuosėdas filtre ir plaunant filtrą, nutekantis skystis renkamas stiklinėje su likusiomis nuosėdomis, kurios jame ir ištirpsta. Tirpalan pridedama keletas lašų magnio mišinio, maišoma ir lašinama konc. NH_3, kol atsiranda nuosėdų. Nusėdinimas baigiamas maišant ir lašinant prask. NH_3. Nebeatsirandant daugiau nuosėdų, pripilama $^1/_5$ tirpalo tūrio dalis konc. NH_3 ir paliekama 12—24 val nusistoti.

A. Nusistojusios nuosėdos filtruojamos per Gooch'o arba filtravimo tiglį ir perplaunamos 2N amoniako tirpalu, kuriame ištirpinama 2—3% amonio nitrato. Perplovimui stengiamasi suvartoti nedaugiau kaip 50 ml NH_3 tirpalo, nes nuosėdos jame šiek tiek tirpsta. Perplautas ir sausai išsiurbats tiglis įstatomas į kitą didesnį tiglį ir 10—15 min silpnai pakaitinamas degikliu. Antrasis tiglis neleidžia prieiti degančioms dujoms prie nuosėdų ir joms redukuotis. Po to kaitinama elektros krosnyje iki pastovaus svorio. Magnio piroarsenatas, kaitinamas pučiamuoju degikliu, šiek tiek redukuojasi. Arseno kiekis apskaičiuojamas pagal $Mg_2As_2O_7$ svorį.

34. Nikelis

Nikelis nusėdinamas dimetiliu glioksimu praskiestame amoniakiniame tirpale:

$$NiCl_2 + 2(CH_3)_2 . C_2 . (NOH)_2 =$$
$$= (CH_3)_2 . C_2 . (NO)_2 . Ni . (CH_3)_2 . C_2 . (NOH)^2 + 2HCl.$$

Nufiltruotos ir perplautos nuosėdos išdžiovinamos ir pasveriamos.

Nikelis su dimetiliu glioksimu nusėda kiekybiškai nepareinamai tirpalo koncentracijos. Nusėdinti galima amoniakiniame arba acto rūgštimi rūgščiame tirpale. Amonio druskos nekliudo. Tai įgalina atskirti nikelį nuo Co, Zn, Mn, Fe, Al ir Cr. Nuo Fe, Al ir Cr skiriamas nikelis šarminiame tirpale, pridėjus vynuogių rūgšties. Nuo Zn ir Mn galima atskirti acto rūgštimi parūgštintame tirpale. Jei yra kobalto, tad reikia imti tiek dimetilio glioksimo, kad jo užtektų atitinkamam tirpiam kobalto junginiui pasigaminti. Nikelio dimetilio glioksimo nuosėdos tirpsta alkoholyje, todėl 100 ml tirpalo galima imti ne daugiau kaip 75 ml alkoholinio reagento tirpalo.

Nuosėdos užima didelį tūrį, todėl analizuojamoje medžiagoje neturėtų būti daugiau kaip 0,15 gr nikelio. Nuosėdos, kaitinamos aukštesnėje temperatūroje, sublimuojasi.

Darbo eiga. Medžiagos pasveriama tiek, kad nikelio joje būtų 0,1—0,15 gr. Pasvertoji medžiaga ištirpinama praskiestoje druskos rūgštyje, didelėje 400 ml stiklinėje. Tirpalas praskiedžiamas iki 200—250 ml ir pašildomas arti virimo temperatūros.

Analizuojant tirpalą, jo paimama tiek, kad nikelio būtų ne daugiau kaip 0,15 gr.

Paruoštas tirpalas maišomas ir pripilama perteklius alkoholinio 1% dimetilio glioksimo tirpalo (60—80 ml). 50 ml šio tirpalo nusėdina tik 0,1 gr nikelio. Supylus dimetilio glioksimo tirpalą, pašarminama amoniaku, sumaišoma ir paliekama stovėti, kad atauštų. Po 1—2 val patikrinama dimetilių glioksimu, ar nebėra nikelio. Raudonos, žibančios nuosėdos filtruojamos per pastovaus svorio Gooch'o arba filtravimo tiglį ir plaunamos šiltu vandeniu, kol tik azoto rūgštimi parūgštintas filtratas rodo Cl^- reakciją ($AgNO_3$). Perplautos nuosėdos išdžiovinamos prie 110—120° iki pastovaus svorio. Pasvertos nuosėdos turi 20,31% nikelio.

C. Amorfinės nuosėdos

35. Geležis

Geležis nusėdinama amonio hidroksidu:

$$Fe^{+++} + 3NH_4OH = Fe(OH)_3 + 3NH_4^+.$$

Nufiltruotas ir perplautas nuosėdas kaitinant, gaunamas atitinkamas trioksidas:

$$2Fe(OH)_3 = Fe_2O_3 + 3H_2O.$$

Šiam metodui kliudo aliuminis, chromas, titanas ir cirkonis, nes jie taip pat nusėda hidroksidų pavidalu.

Darbo eiga. 200 ml stiklinėje pasveriama susmulkintos medžiagas tiek, kad joje būtų ne daugiau kaip 0,2 gr geležies. Ištirpinama keliuose prask. druskos rūgšties ml. Jei tirpale esanti geležis yra dvivalentė (Fe^{++}), tad ji turi būti paversta trivalente (Fe^{+++}). Amonio hidroksidas visai nusėdina tik trivalentės geležies ionus. Geležiai oksiduoti tirpalan pridedama 0,5 ml konc. azoto rūgšties ir pašildoma iki virimo:

$$3FeCl_2 + HNO_3 + 3HCl = 3FeCl_3 + NO + 2H_2O.$$

Azoto rūgštis labai praskiestuose tirpaluose nevisai tesuoksiduoja geležį. Vietoje azoto rūgšties galima vartoti hidroperoksidą (H_2O_2):

$$2FeCl_2 + H_2O_2 + 2HCl = 2FeCl_3 + 2H_2O.$$

Analizuojant tirpalą, jis paruošiamas laikantis čia suminėtų nurodymų. Tirpalui ataušus pridedamas pusiau vandeniu praskiesto amoniako perteklius (5—6 ml). Atsiradusias tirštas nuosėdas reikia gerai sumaišyti stikline lazdele ir praskiesti karštu vandeniu iki 100 ml. Po 5 min filtruojama per atitinkamo didumo be pelenų retą filtrą. Nuosėdos plaunamos karštu vandeniu arba 1—2% amonio nitrato tirpalu, kol nutekantis azoto rūgštimi parūgštintas filtratas nustoja rodyti chloro ionų reakciją ($AgNO_3$). Filtras drauge su nuosėdomis džiovinamas, sudeginamas tiglyje ir visa tai kaitinama Bunzeno degiklio liepsna iki pastovaus svorio. Geležies kiekis apskaičiuojamas nuošimčiais pagal oksido svorį.

P a s t a b a. Fe_2O_3 nuosėdos, kaitinamos per 1000° (elektros krosnyje), virsta iš dalies Fe_3O_4, todėl jas galima kaitinti tik Bunzeno degiklio liepsna. Redukuotos nuosėdos nebesioksiduoja.

$Fe(OH)_3$ nuosėdas reikia gerai perplauti, kad jose neliktų chloridų. Jei nuosėdose yra chloridų, tad kaitinimo metu gali pasigaminti lakus $FeCl_3$ ir išgaruoti.

Nusėdinimui vartojamas amonio hidroksidas visada turi silicio rūgšties. Jos kiekis pareina nuo stiklinio indo rūšies, kur buvo laikomas amoniako tirpalas. Nusėsdamas geležies hidroksidas adsorbuoja silicio rūgštį ir nuosėdų svoris padidėja. Silicio rūgštis gali patekti į geležies tirpalą ir iš vartojamos nusėdinimui stiklinės. Kai norima gauti tikslių analizės duomenų, tad reikia nusėdinti šviežiai perdestiliuotu amonio hidroksidu ir vartoti gero stiklo (Jena, Pyrex) stiklines arba porcelenines lėkštes. Porcelenas yra šarmams atsparesnis negu stiklas.

36. Aliuminis

Aliuminis nusėdinamas amonio hidroksidu rūgščiame tirpale:

$$Al^{+++} + 3NH_4OH = Al(OH)_3 + 3NH_4^+.$$

Darbas atliekamas taip, kaip nusėdinant geležį (35 psk.). Aliuminio hidroksidas yra amfoterinė medžiaga. Jis tirpsta didesniame šarmų pertekliuje ir sudaro aliuminatus. Dėl tos priežasties reikia

vengti didesnio amoniako pertekliaus. Amoniako reikia dėti tik tiek, kad šiltas sumaišytas tirpalas turėtų silpną kvapą. $Al(OH)_3$ nuosėdos lengvai virsta zoliu ir ištirpsta arba įgyja sunkiai nufiltruojamų nuosėdų savybes. Amonio druskos koaguliuoja ir palengvina filtravimą. Nusėdinant stipriai rūgščiame tirpale, amonio druskų susidaro pakankamai ir jų pridėti nereikia. Kai sėdinama silpnai rūgščiame tirpale, tai reikia pridėti 2—3 gr amonio chlorido arba nitrato, numatomam 100 ml tirpalo. Plaunamos vandeniu aliuminio hidroksido nuosėdos taip pat gali virsti zoliu, todėl jas reikia plauti 2—3% amonio chlorido arba nitrato tirpalu. Nuosėdos adsorbuoja sulfatus, kuriuos kaitinant sunku pašalinti. Sėdinant aliuminį sulfatų tirpale, patartina nufiltruotas nuosėdas ištirpinti druskos rūgštyje ir antrą kartą nusėdinti. Nusėdinimą kartojant, sumažinama sulfatų koncentracija ir gaunamos grynesnės nuosėdos. Nufiltruotos ir perplautos nuosėdos, kaitinamos, skyla·

$$2Al(OH)_3 = Al_2O_3 + 3H_2O.$$

Al_2O_3, kaitintas ne aukščiau kaip 800—900°, būna labai higroskopinis ir jį galima sverti tiktai uždengtame tiglyje. Dėl tos priežasties dažnai gaunami per aukšti analizės duomenys. Kaitinant per 1000°, Al_2O_3 tampa nebehigroskopinis ir patogus sverti.

37. Sidabras

Sidabras nusėdinamas druskos rūgštimi sidabro nitrato tirpale:

$$Ag^+ + Cl^- = AgCl.$$

Nufiltruotos, perplautos ir išdžiovintos nuosėdos pasveriamos.

Darbo eiga. Uždengtoje stiklinėje pasveriama medžiagos tiek, kad joje būtų apie 0,2—0,4 gr sidabro. Apipilama 2—5 ml vandens, pridedama 1—2 ml konc. azoto rūgšties ir šildoma, kol ištirpsta.

Analizuojant tirpalą, paimamas atitinkamas jo kiekis ir sukoncentruojamas iki keliu ml tūrio. Stiklinė su tirpalu aplenkiama juodu popieriu ir pripilama 4—5 ml praskiestos (N = 1) druskos rūgšties. Atsiradusios stiklinėje nuosėdos lazdele gerai sumaišomos. Visa tai karštu vandeniu praskiedžiama iki 100 ml. Stiklinė uždengiama juodu popieriu ir padedama stale nusistoti. Kitą dieną filtruojama per pastovaus svorio Gooch'o arba filtravimo

tiglį. Skystį reikia pilti lazdele taip, kad jo srovė tekėtų tiglio sienele ir nesuardytų asbesto sluoksnio. Sidabro chlorido nuosėdos plaunamos grynu arba azoto rūgštimi parūgštintu vandeniu (1% HNO_3), kol tik nutekantis filtratas rodo Cl^- reakciją. Šitaip gautos tiglyje AgCl nuosėdos džiovinamos džiovinimo spintoje prie 120—130° iki pastovaus svorio. Sidabro kiekis arba analizuojamo tirpalo tūris apskaičiuojamas pagal AgCl nuosėdų svorį.

P a s t a b a. Sidabro chloridas yra kristalinė medžiaga. Ji nusėdinama kaip amorfinė tik todėl, kad galima būtų gauti tikslesnius duomenis. AgCl yra jautri šviesai medžiaga. Šviesa ją skaldo:

$$2AgCl = 2Ag + Cl_2.$$

Nusėdinant, plaunant, džiovinant ir net sveriant nuosėdas, reikia, kiek galima, vengti šviesos, ypač tiesioginių saulės spindulių. Baltos AgCl nuosėdos nuo šviesos tamsėja. Mėlyna spalva nuosėdų svoriui įtakos nedaro. Pajuodavusių nuosėdų sverti neverta.

AgCl nuosėdas galima filtruoti ir per popierinį filtrą. Daroma taip: išdžiovintas filtras sudeginamas pastovaus svorio tiglyje atskirai nuo nuosėdų, nes filtro anglis redukuoja sidabro chloridą; jei nuosėdų nedaug, jos deginamos kartu su filtru; sudegus filtrui, tiglis ataušinamas ir, sudėjus į jį visas nuosėdas, kiek pašildomas; šildant žiūrima, kad AgCl nesusilydytų; tigliui ataušus, pripilama 1 ml konc. HNO_3 ir sausai išgarinama ant vandens tynės; anglies redukuotas sidabras virsta nitratu.

Azoto rūgščiai išgaravus, pridedama tiglin keletą lašų konc. HCl, kuri ant vandens tynės taip pat sausai išgarinama:

$$AgNO_3 + HCl = AgCl + HNO_3.$$

Po to tiglis su nuosėdomis išdžiovinamas prie 140—150° iki pastovaus svorio.

38. Halogenidai

Šaltas halogenido tirpalas veikiamas sidabro ntiratu:

$$Cl^- + Ag^+ = AgCl.$$

Nuosėdos nufiltruojamos, išdžiovinamos ir pasveriamos. Turint halogenidų mišinį, šiuo metodu pasinaudoti negalima.

D a r b o e i g a. 0,3—0,5 gr susmulkinto chlorido, bromido arba jodido pasveriama 200 ml stiklinėje, ištirpinama 10 ml vandens ir parūgštinama 1—2 ml prask. HNO_3.

Analizuojant tirpalą, jis paruošiamas laikantis tų pačių nurodymų.

Stiklinė aplenkiama juodu popieriu ir pripilama sidabro nitrato perteklius, ištirpintas 10 ml vandens. Sidabro nitrato imama 10% daugiau negu reakcijai reikia. Sidabro ionai sumažina nuosėdų tirpingumą.

Analizuojant visiškai nežinomą tirpalą, nusėdinimas atliekamas lašinant praskiestą $AgNO_3$ tirpalą, kol tik halogenidas visiškai nusėda. Po to pridedama 2—3 ml nusėdintojo pertekliaus ir praskiedžiama. Nuosėdos stikline lazdele gerai sumaišomos. Tirpalas su nuosėdomis karštu vandeniu praskiedžiamas iki 80—100 ml ir paliekamas per naktį nusistoti. Toliau elgiamasi (filtruojama, plaunama, džiovinama ir t. t.), kaip yra aprašyta nustatant sidabrą (37 psk.). Chloro (bromo, jodo) kiekis arba tirpalo tūris apskaičiuojamas pagal AgCl (AgBr, AgJ) nuosėdų svorį.

39. Varis

Varis nusėdinamas natrio hidroksidu karštame vario druskų tirpale:

$$Cu^{++} + 2NaOH = CuO + H_2O + 2Na^{+}.$$

Nufiltruotos ir iškaitintos nuosėdos pasveriamos.

Metodas nepasižymi tikslumu, todėl juo retai tesinaudojama. CuO nuosėdos, ypač, jei jų atsiranda praskiestame tirpale, adsorbuoja šarmus, kurie neišsiplauna. Todėl patartina iškaitintas ir pasvertas nuosėdas tiglyje sušlapinti vandeniu ir pridėti lašą fenolftaleino. Raudonas nusidažymas parodo šarmų buvimą. Tuomet nuosėdos tiglyje perplaunamos, dekantuojant karštą vandenį per nedidelį filtrą. Iš kaitinto vario oksido šarmai išsiplauna. Filtras išdžiovinamas tame pačiame tiglyje ir sudeginamas. Perplautos nuosėdos kaitinamos iki pastovaus svorio.

Darbo eiga. 0,5—0,7 gr susmulkintos medžiagos ištirpinama 10 ml vandens ar praskiestos druskos rūgšties. Į karštą, vis šildomą ir maišomą, tirpalą lašinamas šviežiai paruoštas 3% natrio hidroksido tirpalas, kol visas varis nusėda (nebesidaro CuO nuosėdų). Didelio šarmų pertekliaus vengiama, nes vario oksidas jame žymiai tirpsta.

Baigus nusėdinti, pripilama 100—120 ml karšto vandens ir gerai sumaišoma. Po keliu minučių filtruojama per filtrą be pelenų.

Plaunama karštu vandeniu, kol nutekantis filtratas neberodo šarminės reakcijos (lakmusas). Filtras su nuosėdomis išdžiovinamas, sudeginamas tiglyje ir visa tai kaitinama iki pastovaus svorio. Degančio filtro anglis redukuoja vario oksidą:

$$CuO + C = CO + Cu.$$

Todėl patartina iškaitintas nuosėdas sušlapinti dviem lašais konc. HNO_3:

$$8HNO_3 + 3Cu = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O.$$

Tiglis statomas ant vandens tynės ir rūgštis sausai išgarinama. Po to kaitinama iki pastovaus svorio:

$$2Cu(NO_3)_2 = 2CuO + 4NO_2 + O_2.$$

CuO nuosėdas galima kaitinti degiklio liepsna arba elektros krosnyje. Vario kiekis apskaičiuojamas nuošimčiais pagal CuO nuosėdų svorį.

D. Sulfidai

40. Varis (pasveriama CuO)

Varis nusėdinamas sieros vandeniliu parūgštintame vario druskos tirpale:

$$Cu^{++} + S^{--} + CuS.$$

Kaitinamas vario sulfidas oro deguonies įtakoje virsta oksidu, kuris ir pasveriamas:

$$2CuS + 3O_2 = 2CuO + 2SO_2.$$

Nustatant nedidelius vario kiekius, dažniausiai dirbama šiuo metodu.

CuO nuosėdų turi būti ne daugiau kaip 0,2 gr. Mat, CuS dalis oro deguonies įtakoje visada virsta $CuSO_4$, kurio didesnį kiekį, kad ir smarkiai kaitinant, sunku bepaversti oksidu. Kaitinant didesnį nuosėdų kiekį, gaunami variui duomenys būna per aukšti, nes CuO dalis pasveriama kaip $CuSO_4$.

Darbo eiga. 200 ml stiklinėje pasveriama susmulkintos medžiagos tiek, kad vario joje būtų ne daugiau kaip 0,15 gr. Pasvertoji medžiaga apipilama 20 ml vandens, pridedama 2 ml konc. druskos rūgšties ar 1,5 ml konc. sieros rūgšties ir šildoma, kol iš-

tirpsta. Po to praskiedžiama vandeniu iki 70—80 ml. Tirpalas pašildomas, stiklinė uždengiama ir leidžiamas sieros vandenilis, kol atausta (30 min). Po to nuosėdos tuojau filtruojamos per filtrą be pelenų ir plaunamos 2—4% acto rūgšties tirpalu, prisotintu sieros vandeniliu. Rūgštis neleidžia sulfidui virsti zoliu, o sieros vandenilis neleidžia oksiduotis, virsti sulfatu ir lįsti per filtrą:

$$CuS + 2O_2 = CuSO_4$$

Filtruojant ir plaunant stengiamasi, kad filtras visą laiką būtų pilnas skysčio ir kad CuS nesusisiektų su oru ir jo įtakoje nesioksiduotų. Dėl tos pat priežasties patartina dažnai keisti filtrato stiklinę tuščia stikline, kad, nuosėdas plaunant, pralindęs vario sulfidas nepatektų į visą tirpalą, o tik į plovimui vartojamą skystį. Perplautos, dar drėgnos vario sulfido nuosėdos kartu su filtru dedamos tiglin ir atsargiai šildomos, kol išdžiūsta. Vario sulfido nuosėdas reikia k i e k g a l i n t greičiau išdžiovinti ir sudeginti, kad tuo būdu būtų galima pašalinti oksidavimosi pavojų. Sausas filtras sudeginamas, ir nuosėdos kaitinamos elektros krosnyje iki pastovaus svorio. Vario kiekis apskaičiuojamas pagal CuO nuosėdų svorį.

P a s t a b a. Jei analizuojamame tirpale yra azoto rūgšties arba nitratų, tad jie oksidina sieros vandenilį, išskirdami palaidą sierą:

$$3H_2S + 2HNO_3 = 3S + 2NO + 4H_2O.$$

Tokiu atveju reikia nitratus paversti sulfatais. Daroma taip: į tirpalą dedama konc. H_2SO_4 1—2 ml perteklius ir kiek galint garinama ant vandens tynės:

$$Cu(NO_3)_2 + H_2SO_4 = CuSO_4 + 2HNO_3.$$

Azoto rūgštis išgaruoja. Po to indo turinys praskiedžiamas iki 70—80 ml ir nusėdinamas varis.

Jei, filtruojant arba perplaunant CuS nuosėdas, ima tekėti neskaidrus filtratas (tamsus nuo CuS nuosėdų), tad, perplovus nuosėdas, trumpą laiką leidžiamas filtratan sieros vandenilis. Išsiskyrusios nuosėdos nufiltruojamos per kitą filtrą ir perplaunamos, kaip pirmą kartą. Antrasis filtras sudeginamas kartu su pirmuoju.

41. Varis (pasveriama Cu_2S)

Rosé metodas

Varis nusėdinamas sieros vandeniliu parūgštintame vario druskos tirpale:

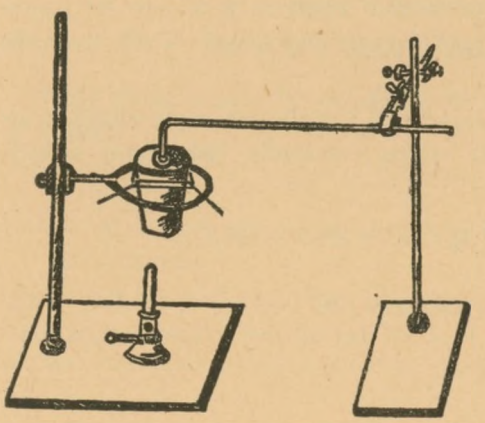
$$Cu^{++} + S^{--} = CuS.$$

Nufiltruotos nuosėdos sumaišomos su siera, kaitinamos vandenilio srovėje ir pasveriamos:

$$2CuS + H_2 = Cu_2S + H_2S.$$

Rosé metodas duoda tikslius duomenis, nors yra ir didesnis nuosėdų kiekis, tačiau jis reikalauja didesnio įgudimo, negu kiti jau aprašyti (39, 40 psk.) metodai.

Darbo eiga. Varis nusėdinamas sieros vandeniliu, nuosėdos nufiltruojamos ir perplaunamos, kaip yra aprašyta 40 psk. Vario sulfido nuosėdos išdžiovinamos ir atsargiai išpilamos ant laikrodžio stiklo. Nuosėdas galima deginti kartu su filtru tik tada, kai jų yra nedaug. Filtras su nuosėdų likučiais sudeginamas pasvertame Rosé tiglyje, ir visa tai kaitinama, kol anglis visiškai sudega. Tigliui ataušus, į jį subraukiamos nuo laikrodžio stiklo nuosėdos. Tiglio turinys apipilamas nedideliu grynos, sutrintos sieros kiekiu. Į taip paruoštą tiglį leidžiama stiproka vandenilio srovė, kaip tatai yra 19 fig. pavaizduota. Po to pradedama šildyti maža degiklio liepsna. Šildyti galima pradėti tik tada, kai oras, esąs tiglyje, yra visiškai vandenilio išstumtas (po 15—20 min).



19 fig.

Pradėjus šildyti, prie tiglio dangtelio užsidega vandenilis ir siera. Dalis sieros sublimuoja į tiglio viršutinę dalį ir ant dangte-

lio. Sierai pašalinti reikia viršutinę tiglio dalį ir dangtelį staiga smarkiau pakaitinti kitu degikliu. Kai siera nugaruoja ir sudega, antrasis degiklis pašalinamas. Pirmojo degiklio liepsna didinama, kol tiglio dugnas pradeda nežymiai raudonuoti. Atėmus degiklį, nenutraukiant vandenilio srovės, leidžiama tigliui ataušti. Per anksti nutraukus H_2 srovę, Cu_2S nuosėdos oksiduojasi:

$$Cu_2S + 2O_2 = 2CuO + SO_2.$$

Ataušęs tiglis įdedamas į eksikatorių ir netrukus pasveriamas. Vario kiekis apskaičiuojamas pagal Cu_2S nuosėdų svorį.

42. Gyvsidabris

Gyvsidabris nusėdinamas sieros vandeniliu parūgštintame tirpale:

$$Hg^{++} + S^{--} = HgS.$$

Nufiltruotos, perplautos ir išdžiovintos nuosėdos pasveriamos.

Šis metodas tinka tik dvivalenčio gyvsidabrio druskoms. Jeigu analizuojamoje medžiagoje yra vienvalenčio gyvsidabrio, jį reikia oksiduoti, šildant su azoto rūgšties pertekliumi.

Darbo eiga. 0,3 — 0,6 gr susmulkintos dvivalenčio gyvsidarbio druskos pasveriama 200 ml stiklinėje ir ištirpinama vandenyje. Tirpalas parūgštinamas praskiesta druskos rūgštimi ir praskiedžiamas iki 50—60 ml.

Jei analizuoti tirpalą, tad jis paruošiamas tokiu pat būdu. Po to leidžiamas sieros vandenilis, kol visas gyvsidabris nusėda (30 min). Juodos HgS nuosėdos tuojau filtruojamos per Gooch'o tiglį ir plaunamos šiltu vandeniu kol tik filtratas (pašalinus H_2S) rodo Cl − reakciją. Nuosėdos džiovinamos prie 105—110° iki pastovaus svorio. Gyvsidabrio kiekis arba tirpalo tūris apskaičiuojamas pagal HgS nuosėdų svorį.

Pastabos. 1. Jei analizuojamas tirpalas turi oksiduojančių medžiagų (nitratų, Fe^{+++}), tad kartu su HgS išsiskiria ir sieros. Pavyzdžiui, azoto rūgštis veikia taip:

$$2HNO_3 + 3H_2S = 3S + 2NO + 4H_2O.$$

Tokiu būdu gaunamos HgS nuosėdos būna užterštos siera, kurią reikia pašalinti. Tam tikslui sausos HgS nuosėdos (jei nesausos, tai

vanduo išplaunamas alkoholiu) keletą kartų perplaunamos anglies sulfidu CS_2, kuriame ištirpsta siera. CS_2 yra biauraus kvapo, smarkiai degąs skystis. Visi darbai, su juo susiję, atliekami sulfidų kambario traukos spintoje, saugojantis ugnies. Plaunant nuosėdas anglies sulfidu, siurblys nevartojamas. Perplautos anglies sulfidu HgS nuosėdos perplaunamos dar alkoholiu, kad būtų pašalintas CS_2 kvapas, ir tik po to džiovinamos iki pastovaus svorio.

2. Jei tirpale yra daug oksiduojančių medžiagų, tad išsiskiria daug sieros, kurią sunku iš nuosėdų pašalinti. Tokiu atveju geriau yra nusėdinti gyvsidabrį šarminiame tirpale. Daroma taip: į rūgštų tirpalą pilamas konc. amoniako tirpalas ir maišoma, kol pradžioje išsiskyrusios nuosėdos vėl ištirpsta; susidaro kompleksiniai gyvsidabrio junginiai; jei, dedant amoniako, išsiskyrusios nuosėdos neištirpsta, tad reiškia, kad tirpale yra per maža amonio druskų; tuomet tirpalas parūgštinamas druskos rūgštimi ir maišomas, kol nuosėdos ištirpsta; tuo būdu amonio druskų kiekis tirpale padidinamas; po to antrą kartą dedamas amoniakas, kol atsiradusios nuosėdos ištirpsta; skaidrus tirpalas šildomas, iki pradeda virti, ir leidžiamas sieros vandenilis, kaip ir į rūgštų tirpalą; HgS nuosėdos nufiltruojamos per Gooch'o arba filtravimo tiglį, gerai perplaunamos karštu vandeniu bei alkoholiu ir išdžiovinamos prie 100°.

43. Alavas

Alavas nusėdinamas sieros vandeniliu parūgštintame jo druskų tirpale:

$$Sn^{++} + S^{--} = SnS;\ Sn^{++++} + 2S^{--} = SnS_2.$$

Nufiltruotos ir perplautos nuosėdos, kaitinamos ore, virsta alavo dioksidu, kuris ir pasveriamas:

$$SnS + 2O_2 = SnO_2 + SO_2;$$

$$SnS_2 + 3O_2 = SnO_2 + 2SO_2.$$

Šis metodas nepasižymi tikslumu ir juo retai tesinaudojama.

Darbo eiga. 0,2 — 0,3 gr medžiagos pasveriama 250 ml stiklinėje ir ištirpinama 3—5 ml konc. druskos rūgšties. Tirpalas praskiedžiamas iki 130—150 ml; po to leidžiamas sieros vandenilis, kol alavas visiškai nusėda (1—2 val). Tirpalas su nuosėdomis paliekamas stovėti, kol nelieka sieros vandenilio kvapo (10—20

val). Jei tirpale yra daug sieros vandenilio, tad gali atsirasti alavo tiorūgšties:

$$H_2S + SnS_2 \rightleftarrows H_2SnS_3.$$

Dėl tos priežasties alavo sulfido dalis gali pasilikti ištirpusi.

Nusistojusios nuosėdos filtruojamos per filtrą be pelenų ir perplaunamos 2—3% amonio nitrato ar amonio acetato tirpalu. Filtras su nuosėdomis išdžiovinamas ir atsargiai sudeginamas pastovaus svorio tiglyje. Deginti filtrą patartina atskirai nuo nuosėdų, nes filtro anglis nuosėdų dalį redukuoja iki metalo.

Jei filtras deginamas drauge su nuosėdomis, tad, sudegus filtrui, substancija valandą pakaitinama. Tigliui ataušus, pripilama 0,1—1 ml. konc. azoto rūgšties, kuri redukuotą alavą suoksiduoja, iki meta alavo rūgšties—H_2SnO_3. Azoto rūgštis išgarinama ant vandens tynės. Tiglį pradžioje reikia labai atsargiai, o vėliau kiek galint stipriau kaitinti iki pastovaus svorio. Alavo kiekis apskaičiuojamas pagal SnO_2 svorį.

44. Arsenitai

Arsenas nusėdinamas sieros vandeniliu stipriai rūgščiame arsenito tirpale:

$$2As^{+++} + 3S^{--} = As_2S_3.$$

Nufiltruotos, perplautos ir išdžiovintos nuosėdos pasveriamos. Metodas yra tikslus ir dažnai naudojamas.

Analizuojamoje medžiagoje neturi būti penkiavalenčio arseno junginių, nes pastarieji nusėda As_2S_5 pavidalu ir tuo būdu gaunamas netinkamas sverti sulfidų mišinys.

Tirpale esąs sieros vandenilis, veikiamas oro deguonies, oksiduojasi ir išskiria sierą:

$$2H_2S + O_2 = 2H_2O + 2S.$$

Tokiu būdu į As_2S_3 nuosėdas patenka sieros, kuri padidina jų svorį. Sieros kiekis būna nežymus ir paprastoje analizėje galima nekreipti į jį dėmesio.

Kad neatsirastų sieros, reikia taip daryti: prieš leidžiant sieros vandenilį, tirpalan leidžiamas CO_2, kuris išstumia deguonį; po to jau leidžiamas H_2S; baigus nusėdinti sieros vandeniliu, vėl lei-

džiama tirpalan CO_2 srovė, kuri išstumia iš tirpalo H_2S ir pašalina sieros atsiradimo pavojų.

Į As_2S_3 nuosėdas patekusią sierą galima išplauti anglies disulfidu — CS_2, kaip yra, nustatant gyvsidabrį (42 ir 212 psk.), aprašyta.

Darbo eiga. 0,2—0,4 gr arsenito pasveriama 100—150 ml stiklinėje ir ištirpinama 30—40 ml konc. druskos rūgšties. Po to pridedama 10 ml vandens.

Jei analizuoti tirpalą, tad jis paruošiamas tokiu pat būdu. Į šaltą tirpalą leidžiamas sieros vandenilis, kol arsenas visiškai nusėda (apie 30 min). Jei per maža rūgšties, tad As_2S_3 gali virsti zoliu ir pasilikti tirpale.

Po 10—15 min As_2S_3 nuosėdos nufiltruojamos per Gooch'o arba filtravimo tiglį ir perplaunamos karštu vandeniu. Nuosėdos džiovinamos prie 105° iki pastovaus svorio. Pirmą kartą sveriama tik 2—3 val džiovinus, nes As_2S_3 įgeria daug vandens ir palengva tedžiūsta. Arseno kiekis arba tirpalo tūris apskaičiuojamas pagal As_2S_3 nuosėdų svorį.

45. Stibis

Stibis nusėdinamas sieros vandeniliu rūgščiame stibio druskos tirpale:

$$2Sb^{+++} + 3S^{--} = Sb_2S_3;$$

$$2Sb^{+++++} + 5S^{--} = Sb_2S_5.$$

Nufiltruotos ir perplautos nuosėdos kaitinamos anglies dioksido atmosferoje ir pasveriamos kaip stibio trisulfidas:

$$Sb_2S_5 = Sb_2S_3 + 2S.$$

Šis metodas nėra tikslus, bet juo tenka labai dažnai naudotis, nes ir iš viso nėra žinomi stibio nustatymo tikslūs metodai.

Darbo eiga. 0,3—0,5 gr stibio druskos pasveriama 300 ml stiklinėje ir ištirpinama 5—7 ml konc. druskos rūgšties. Jei analizuojama tirpalas, tad jo paimama atitinkamas kiekis, kuris taip pat parūgštinamas. Paruoštas tirpalas praskiedžiamas iki 150 ml, pašildomas, ir 30—50 min į jį leidžiamas sieros vandenilis. Jei analizuojamai medžiagai ištirpinti buvo pavartotas didesnis rūgšties

kiekis, tad praskiedžiama tiek, kad rūgštis sudarytų apie 1/20 viso tūrio.

Dar šiltas tirpalas filtruojamas per pastovaus svorio Gooch'o tiglį. Nuosėdos plaunamos acto rūgštimi parūgštintu (1—2%) ir sieros vandeniliu prisotintu vandeniu, kol filtratas rodo Cl^- reakciją. Prieš tikrinant Cl^- reakciją, reikia pašalinti H_2S, kuris su Ag^+ taip pat padaro nuosėdų.

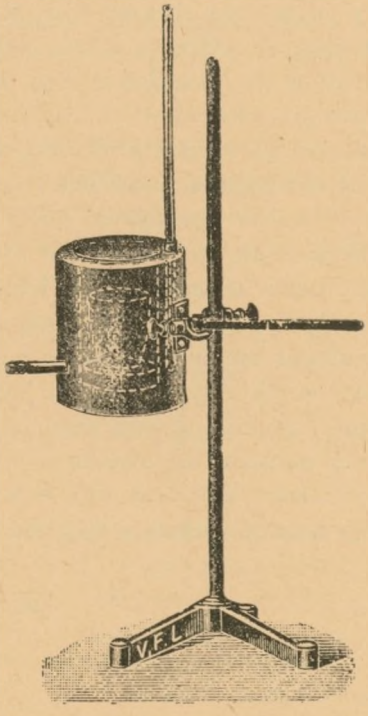
Tiglis su nuosėdomis dedamas į aliuminio bloką (20 fig.). Į bloką 10—15 min ledižiamas sausas CO_2, kad išstumtų orą (oro deguonį). Bloko temperatūra, nenutraukiant CO_2 srovės, pakeliama iki 100—130° ir džiovinama 1 val.

Anglies dioksidas turi būti be deguonies. Deguonis oksiduoja stibio sulfidą:

$$2Sb_2S_3 + 9O_2 = 2Sb_2O_3 + 6SO_2.$$

CO_2 leidžiamas 2—3 burbuliukų greitumu per sekundę.

Po to bloko temperatūra pakeliama iki 280—300° ir toje temperatūroje kaitinama iki pastovaus svorio. Pirmą kartą kaitinama 2 val, vėliau po vieną valandą. Prieš išimant tiglį iš bloko, jis ataušinamas tame pačiame bloke žemiau 100°, nenutraukiant CO_2 srovės. Žemiau 100° Sb_2S_3 nebesioksiduoja. Po to tiglis su nuosėdomis laikomas 30 min eksikatoriuje ir pasveriamas. Stibio kiekis arba tirpalo tūris apskaičiuojamas pagal Sb_2S_3 nuosėdų svorį.



20 fig.

Pastaba. 1. Reikalingas CO_2 gaminimas Kipp'o inde (žiūr. 4 psk.), veikiant marmurą pusiau vandeniu praskiesta druskos rūgštimi. Einąs iš Kipp'o indo CO_2 valomas ir džiovinamas konc. sieros rūgštimi. Jei vartojamas blogas marmuras, tad CO_2 valomas dar kalio permanganato tirpalu,

kuris suardo organines medžiagas ir tuo pašalina stibio sulfido redukcijos (iki metalo) pavojų.

2. Nufiltruotas Sb_2S_3 nuosėdas galima oksiduoti azoto rūgštimi ir pasverti kaip Sb_2O_4:

$$3Sb_2S_3 + 26HNO_3 = 3Sb_2O_4 + 9H_2SO_4 + 26NO + 4H_2O.$$

Daroma taip: Sb_2S_3 nuosėdos nufiltruojamos per popierinį filtrą, perplaunamos, gerai išdžiovinamos ir, jei galima, perpilamos į didelį pastovaus svorio porceleninį tiglį; reikia stengtis, kad filtro plaušų nepatektų į nuosėdas; likusios filtre prikibusios nuosėdos ekstrahuojamos į tą patį tiglį šviežiai paruoštu amonio sulfido tirpalu.

Amonio sulfidas paruošiamas, leidžiant H_2S į pusiau praskiestą amoniako tirpalą:

$$H_2S + 2NH_4OH = (NH_4)_2S + 2H_2O.$$

Čia pasigamina amonino sulfido ir hidrosulfido mišinys. Ekstrahuoti, t. y. nedideliais kiekiais filtruoti $(NH_4)_2S$, reikia tol, kol nuosėdos ištirpsta ir išdžiūvęs filtras nebenusidažo oranžine Sb_2S_3 spalva. Filtratas su nuosėdomis visą laiką garinamas ant vandens tynės. Pabaigus ekstrahavimą, tiglio turinys sausai išgarinamas. Po to atsargiai po truputį pridedama rūkst. (d = 1,5) azoto rūgšties. Visa tatai uždengiama laikrodžio stiklu ir laikoma 1—2 val. Po to keletą kartų sausai išgarinama, nuolatos pridedant rūkst. azoto rūgšties. Oksidavimas baigiamas, kai nuosėdos tampa baltos. Sausas tiglis kaitinamas atsargiai ir tuo būdu pašalinama sieros rūgštis. Nustojus H_2SO_4 garuoti, tiglis ataušinamas, pridedama truputį sauso, smulkaus amonio nitrato ir vėl kaitinama, kad pasišalintų sieros rūgšties likučiai. Su amonio nitratu kaitinama 2—3 kartus. Kaitinamas amonio nitratas disocijuoja ir atsipalaidavęs amoniakas atskiria nuosėdų adsorbuotą sieros rūgštį. Nuosėdų pastovus svoris gaunamas, kaitinant tiglį aukštoje temperatūroje elektros krosnyje arba pūčiamuoju degikliu.

46. Manganas

Manganas nusėdinamas sieros vandeniliu amoniakiniame mangano druskos tirpale:

$$Mn^{++} + S^{--} = MnS.$$

Deginamos ore Mns nuosėdos virsta mangano oksidų mišiniu. Oksidai ištirpinami sieros rūgštyje. Rūgšties perteklius pašalinamas kaitinant. Po to mangano sulfatas pasveriamas.

Darbo eiga. 0,3—0,5 gr mangano druskos pasveriama 250 ml stiklinėje ir ištirpinama druskos rūgštimi parūgštintame vandenyje. Tirpalan pridedama 2—3 gr ištirpinto amonio chlorido, pašarminama amoniaku ir praskiedžiama iki 150 ml. Į pašildytą tirpalą leidžiamas sieros vandenilis, kol tik darosi mangano sulfido nuosėdos (20—30 min).

MnS nuosėdos lengvai virsta zoliu ir labai blogai filtruojasi. Kad geriau filtruotųsi, tirpalan įpilama gyvsidabrio druskų. Pasidaręs gyvsidabrio sulfidas nusėda kartu su mangano sulfidu. Mangano ir gyvsidabrio sulfidų mišinys gerai filtruojasi.

Todėl, nusėdinant manganą, kai jau MnS nuosėdų daugiau nebesidaro, nesulaikant H_2S srovės, pripilama (staiga) 10—15 ml 1% gyvsidabrio dichlorido—$HgCl_2$ tirpalo ir po kelių minučių sulaikoma sieros vandenilio srovė. Tirpalas paliekamas nusistoti, kol tampa beveik skaidrus. Nuosėdos nufiltruojamos per filtrą be pelenų.

Jei tirpalas nenusiskaidrina, dar pridedama gyvsidabrio chlorido tirpalo ir tik po to filtruojama. Nuosėdos perplaunamos 2,5% amonio chlorido tirpalu, į kurį įpilama truputis amonio sulfido. Amonio chloridas koaguliuoja zolį, o amonio sulfidas mažina MnS nuosėdų tirpingumą.

Drėgnas filtras su nuosėdomis atsargiai sudeginamas tiglyje, ir visa tai kaitinama, kol pradingsta juodi filtro anglies gabaliukai. Filtras deginamas traukos spintoje, nes iš tiglio, susiskaldžius HgS, garuoja labai nuodingi gyvsidabrio garai.

Į ataušintą tiglį įlašinami keli konc. sieros rūgšties lašai. Tiglis atsargiai kaitinamas, kol pašalinamas sieros rūgšties perteklius, ir pasveriamas. Kad nuosėdos neperkaistų, kaitinant iki pastovaus svorio , patartina tiglį su nuosėdomis įstatyti į kitą tiglį. Raudonoje kaitroje $MnSO_4$ iš dalies suskyla.

Mangano kiekis apskaičiuojamas nuošimčiais pagal $MnSO_4$ svorį.

47. Cinkas

Cinkas nusėdinamas sieros vandeniliu acto rūgštimi parūgštintame cinko druskos tirpale:

$$Zn^{++} + S^{--} = ZnS.$$

Kad cinko sulfidas gerai filtruotųsi ir nelįstų per filtrą (koloidas), pridedama gyvsidabrio chlorido. Pasidaręs gyvsidabrio sulfidas nusėdina kartu ir cinko sulfidą. Šis sulfidų mišinys nelenda per filtrą. Kaitinamas cinko sulfidas virsta oksidu, o gyvsidabrio sulfidas suskyla ir išgaruoja.

Žemės šarminiai metalai nekliudo cinkui nustatyti. Mineraluose cinkas dažniausiai nustatomas šiuo metodu, nes cinko mineralai labai dažnai turi kalcio.

Darbo eiga. 0,4—0,8 gr medžiagos pasveriama 200 ml stiklinėje ir ištirpinama vandenyje arba praskiestoje druskos rūgštyje. Jei analizuoti tirpalą, tad jo paimama atitinkamas kiekis.

Tirpalan pridedama ištirpinto amonio acetato perteklius, kad neliktų palaidos mineralinės rūgšties, kuri neleidžia pasidaryti cinko sulfidui:

$$HCl + NH_4COOCH_3 = NH_4Cl + HCOOCH_3.$$

Tirpalas praskiedžiamas iki 50—100 ml. Po to leidžiamas sieros vandenilis, kol nustoja darytis ZnS nuosėdos. Stipriai maišant tirpalą sieros vandenilį leidžiančiu vamzdelių, įpilama ištirpinto gyvsidabrio dichlorido. Dedant $HgCl_2$ tirpalą, H_2S nesulaikomas. Gyvsidabrio dichlorido imama apie $^1/_3$ numatomo gauti cinko svorio. Po to dar 10 min leidžiamas sieros vandenilis. Nuosėdos nufiltruojamos per filtrą be pelenų ir perplaunamos acto rūgštimi parūgštintu vandeniu. Drėgnos nuosėdos kartu su filtru tiglyje atsargiai sudeginamos ir kaitinamos iki pastavaus svorio:

$$2ZnS + 3O_2 = 2ZnO + 2SO_2.$$

Filtras sudeginamas ir 20 min kaitinamas traukos spintoje, nes iš tiglio garuoja nuodingi gyvsidabrio garai. Vėliau galima kaitinti ir ant laboratorinio stalo.

Cinko kiekis arba tirpalo tūris apskaičiuojamas pagal cinko oksido nuosėdų svorį.

IV SKYRIUS

ELEKTROLIZĖ

48. Elektrolizės supratimas

Elektrolize vadinami analizės metodai, kuriuose elementams nustatyti arba jiems išskirti iš tirpalo panaudojama elektros srovė. Elektrolizės pritaikymas reikšmingas tuo, kad, leidžiant elektros srovę druskos tirpalu, elektrodo paviršiuje išsiskiria metalas arba metalo oksidas. Vario sulfato — $CuSO_4$ tirpalą elektrolizuojant platininiais elektrodais, prie elektrodų vyksta tokios elektrocheminės reakcijos:

$$\text{prie katodo} \quad -\ Cu^{++} + 2e = Cu \text{ (redukcija)},$$
$$\text{prie anodo} \quad -SO_4^{--} - 2e = SO_4 \text{ (oksidacija)}.$$

Išsilydęs anodo paviršiuje sulfato ionas skyla ir tuo būdu vyksta antrinė reakcija:

$$2SO_4 + 2H_2O = 2H_2SO_4 + O_2.$$

Rezultate katodas apsidengia variu, o anodo paviršiuje atsipalaiduoja deguonis.

Elektrolizuojant stipriai azoto rūgštimi parūgštintą švino nitrato tirpalą, anodo paviršiuje vyksta šios reakcijos:

$$Pb^{++} - 2e = Pb^{++++}.$$

Švinas tampa keturiavalenčiu ionu ir pasidaro sunkiai tirpstąs nitratas — $Pb(NO_3)_4$, kuris tuojau hidrolizuojasi:

$$Pb(NO_3)_4 + 4H_2O = 4HNO_3 + Pb(OH)_4 = PbO_2 + 2H_2O + 4HNO_3.$$

Rezultate anodas apsidengia švino dioksidu.

Praktiškai elektrolize naudotis galima visais tais atvejais, kada išsiskiriančios elektrodo paviršiuje nuosėdos: (1) stipriai prikimba prie elektrodo, (2) turi pastovią sudėtį, (3) nustatomas metalas visiškai (kiekybiškai) išsiskiria.

49. Įtampa

P o l i a r i z a c i j a. Sakysime į elektrolito tirpalą įstatėme platininius elektrodus ir paleidome mažos įtampos (arti nulio) srovę. Sekdami ampermetru srovės jėgą, pamatysime, kad staiga nusvirusi ampermetro rodyklė vėl grįžta į nulinę padėtį, nes srovė sustoja. Pavartotai elektrovaros jėgai atsiranda priešingos krypties elektrovaros jėga, kuri vadinama galvanine poliarizacija. Ji atsiranda todėl, kad pirminės srovės išskirtos elektrodų paviršiuje medžiagos sudaro su tirpalu galvaninį elementą, priešingos elektrovaros jėgos. Dėl to atsiranda antrinė priešingos krypties srovė. Antrinė srovė ir sulaiko pirminę srovę. Pavyzdžiui, elektrolizuojant 1—N druskos rūgštį, poliarizacijos įtampa lygi 1,36 v, nes susidariusios galvaninės celės (elemento) Cl (1N—HCl)H elektrovaros jėga yra lygi 1,36 voltams. Potencialų skirtumas (įtampa), reikalingas elektrolitui skaldyti elektrolizės metu, turi nugalėti poliarizacijos elektrovaros jėgą, vadinasi, ją privalo viršyti. Todėl, norint elektrolizuoti 1—N druskos rūgštį, reikia sudaryti potencialų skirtumą tarp elektrodų, ne mažesnį kaip 1,36 voltų.

S k i l i m o p o t e n c i a l a s. Reikalingas elektrolitui suskaldyti minimalinis potencialų skirtumas vadinamas jo skilimo potencialu. Iš dedamos lentelės matome, kad elektrolitų skilimo potencialai yra skirtingi.

Skilimo potencialai

Formulė	Potencialas voltais	Formulė	Potencialas voltais
$ZnSO_4$	2,35	H_2SO_4	1,67
$NiSO_4$	2,09	$Pb(NO_3)_2$	1,52
$CdSO_4$	2,03	HCl	1,31
$NiCl_2$	1,89	Ag_2SO_4	1,00
$CuSO_4$	1,45		

5 l e n t e l ė

Skilimo potencialas yra lygus prie anodo ir katodo išsilydančių (išsiskiriančių) ionų išlydžių potencialų sumai:

$$E_{sk} = E_A + E_K \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Atskirų ionų, pav., metalo kationų išlydžio potencialas yra lygus metalo ionizacijos potencialui su priešingu ženklu. Ionizacijos potencialas (E) pagal Nernst'ą išreiškiamas formule:

$$E = E_0 + \frac{0{,}058}{n} \log C \quad \ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

E_0 — yra konstanta, charakteringa kiekvienam metalui.
n — metalo ionų valentingumas.
C — metalo ionų koncentracija (gram-ionų kiekis litre).

E_0 surandamas, prilyginus koncentraciją vienetui (C = 1).

Tuomet antrasis formulės narys virsta nuliu:

$$\frac{0{,}058}{n} \log 1 = 0; \; E = E_0.$$

E_0 yra potencialas, kurį turi metalas, įmerktas į savo druskos tirpalą, kuriame metalo ionų koncentracija lygi vienetui (C = 1). Šis potencialas vadinamas n o r m a l i n i u. Lentelėje yra paduoti normaliniai potencialai. Jie nustatyti, prilyginus vandenilio potencialų nuliui (susitarta).

Normaliniai potencialai

K/K^+	$-3{,}02$ voltų	$H_2/2H^+$	± 0 voltų
Mg/Mg^{++}	$-1{,}55$ „	Cu/Cu^{++}	$+0{,}34$ „
Mn/Mn^{++}	$-1{,}0$ „	Ag/Ag^+	$+0{,}80$ „
Zn/Zn^{++}	$-0{,}76$ „	Hg/Hg^{++}	$+0{,}86$ „
Fe/Fe^{++}	$-0{,}43$ „	Au/Au^+	$+1{,}5$ „
Cd/Cd^{++}	$-0{,}4$ „		
Co/Co^{++}	$-0{,}29$ „	$2Cl^-/Cl_2$	$+1{,}36$ „
Ni/Ni^{++}	$-0{,}22$ „	$2F^-/F_2$	$+1{,}9$ „
Pb/Pb^{++}	$-0{,}12$ „		

6 l e n t e l ė

Iš (2) lygties matome, kad metalo išlydžio potencialas pastovioje temperatūroje, pareidamas nuo normalinio potencialo, charakteringo kiekvienam metalui, pareina taip pat ir nuo metalo ionų koncentracijos (C). Mažėjant ionų koncentracijai, išlydžio potencialas

kinta neigiamon pusėn (didėja). Iš to seka išvada: jei elektrolizės metu katodui suteiktume potencialą, lygų normaliniam potencialui, tik metalo dalis tegalėtų išsiskirti iš tirpalo, nes, mažėjant ionų koncentracijai, išlydžio potencialas didėja ir pagaliau susilygina su katodo potencialu. Ionų išlydžio ir katodo potencialui susilyginus, metalas nustoja skyręsis. Norint kiekybiškai išskirti metalą iš tirpalo, reikia parinkti tokį katodo potencialą, kad, visiems ionams išsiskyrus (C = O), jis dar viršytų išlydžio potencialą. Iš lygties (2) turime, kad, esant C = O, išlydžio potencialas bus = ∞, kas, žinoma, praktiškai neįvykdoma.

Kiekybinėje analizėje ionai iš tirpalo yra kiekybiškai išskirti tada, kai jų koncentracija tampa ne didesnė kaip 10^{-6} gram-ionų litre ($C = 10^{-6}$). Įstatę C reikšmę į (2) lygtį, surandame reikalingą katodo potencialą:

$$E = E_0 + \frac{0{,}058}{n} \cdot \lg 10^{-6} = E_0 - \frac{0{,}348}{n} \quad \ldots \quad (3)$$

Iš to darome išvadą: metalui kiekybiškai išskirti katodo potencialas turi pasiekti $\frac{0{,}348}{n}$ voltų didesnę reikšmę (tapti daugiau neigiamas) negu normalinis potencialas.

Skirtumas tarp katodo potencialo elektrolizės pradžioje (E_p) ir elektrolizės pabaigoje (E_g) vadinamas išskyrimo zona (E_z):

$$E_z = E_g - E_p.$$

Antvoltažis. Elektrodo potencialo didumas, reikalingas ionams išsilydyti, be suminėtų normalinio potencialo ir ionų koncentracijos, pareina dar ir nuo paties elektrodo medžiagos. Yra nustatyta, kad tie patys ionai, pav., vandenilio, vario elektrodo paviršiuje išsilydo prie žemesnio potencialo negu cinko paviršiuje. Tasai priedinis ionų išlydžio potencialas vadinamas antvoltažiu. Jo didumas pareina nuo išsilydančių ionų ir nuo elektrodo medžiagos. Aplamai, jis yra mažas. Kiek didesnis jis yra Fe, Co ir Ni ionams ir ypatingai žymus ir svarbus vandeniliui. Pav., esant vandenilio ionų koncentracijai = 1, vandenilis skiriasi platinuotame

platininio	katodo	paviršiuje	prie	0,285 voltų,
varinio	„	„	„	0,8 „ ,
cinkinio	„	„	„	1,0 „ ,
gyvsidabrinio	„	„	„	1,1 „ .

Toji priedinė įtampa ir yra vadinama vandenilio antvoltažiu atitinkamam metalui. Metalo ionų išlydžio potencialo didumą galima išreikšti lygtimi:

$$E_{sk} = E_0 + \frac{0{,}058}{n} \log C - A.$$

Į lygtį, be jau žinomų dydžių, įeina ir atnvoltažis (A).

Elektrolizuojami dažniausiai vandeniniai tirpalai, kuriuose, kaip žinome, visuomet yra vandenilio ionų. Dėl tos priežasties vandenilio antvoltažis, kaip žemiau paaiškės, turi labai didelės reikšmės elektrolizei.

Metalų išskyrimas. Vandenilio normalinį potencialą prilyginus nuliui, įtempimo eilėje perskiriami metalai į tauresnius (teig. potenc.) ir į mažiau taurius (neig. potenc.). Jei elektrolizuojamame tirpale vandenilio ionų koncentracija lygi vienetui, tad iš jo galima išskirti tik tuos metalus, kurių normalinis potencialas yra teigiamas. Išsiskyrus metalui, katodo potencialas pašoks iki vandenilio skyrimosi potencialo ir pasiliks vandenilio skyrimosi zonoje, nors įtampa tarp elektrodų ir būtų didinama. Tuo būdu metalai su neigiamu normaliniu potencialu bus automatiškai nuo išsiskyrimo apsaugoti.

Dėl antvoltažio metalus su neigiamu normaliniu patencialu galima išskirti rūgščiame ($[H^+]=1$) tirpale. Kadmio antvoltažis vandeniliui = 0,48 voltų. Kadangi kadmis skiriasi prie 0,4 voltų, tai jis gali būti praktiškai išskirtas, kol katodo potencialas pasieks vandenilio skyrimosi potencialą, lygų 0,48 voltų.

Elektrolizuojant rūgštų kadmio druskos tirpalą, pradžioje vandenilis nesiskiria. Sumažėjus metalo ionų koncentracijai ir dėl to pašokus katodo potencialui, ima vis smarkiau skirtis vandenilis. Todėl, esant tai pačiai srovės jėgai, elektrolizės pradžioje per tą patį laiką išsiskiria žymiai didesnis kadmio kiekis, negu elektrolizę baigiant.

Nikelio normalinis potencialas lygus 0,26 voltų, bet jo negalima kiekybiškai išskirti rūgščiame tirpale, kaip kadmį, nes jo antvoltažis vandeniliui yra per mažas. Skiriantis vandeniliui, katodo potencialas nepasiekia nikelio skyrimosi zonos kraštutinės ribos; dėl to nikelio išsiskiria tik dalis. Elektrolizuojant nikelio druskos tirpalą, dedama medžiagų, kurios mažina vandenilio ionų koncentraciją ir tuo pačiu didina jo išlydžio potencialą. Padidėjus van-

denilio išlydžio potencialui tiek, kad jis ima prašokti nikelio skyrimosi zoną, praktiškai visas nikelis bus galima išskirti iš tirpalo. Dėl tos priežasties ir yra elektrolizuojami amoniakiniai nikelio tirpalai.

Metalų atskyrimas. Parinkus tinkamą katodo potencialą, vieną metalą galima atskirti nuo kito. Tatai atliekama, paėmus tokį potencialų skirtumą tarp elektrodų, kad katodo potencialas, išsiskyrus vienam metalui, nepasiektų kito metalo skyrimosi zonos. Sidabro sulfato skilimo potencialas yra lygus vienam voltui, o vario sulfato — 1,45 voltų. Elektrolizuojant sidabro ir vario sulfatų tirpalų mišinį Edisono akumuliatoriumi, kurio įtampa lygi 1,35 voltų, skiriasi tiktai sidabras, o tirpale lieka varis. Išskyrus sidabrą, Edisono akumuliatoriaus vieton įjungiamas švino akumuliatorius, kurio įtampa lygi 2 voltams; tada išskiriamas varis.

Dviejų voltų švino akumuliatoriumi galima atskirti varį nuo kadmio, nikelio ir cinko, nes $CdSO_4$ skilimo potencialas lygus 2,03, $NiSO_4$ — 2,09, o $ZnSO_4$ — 2,35 voltams. Elektrolizuojant dviejų voltų akumuliatoriumi vario, nikelio ir cinko sulfatų tirpalų mišinius, išsiskirs tiktai varis, o nikelis ir cinkas liks tirpale.

Elektrolizės metu praktiškais sumetimais matuojamas ne elektrodo potencialas, bet įtampa (potencialų skirtumas) tarp elektrodų. Matavimas atliekamas, prijungus voltmetro polius tiesiog prie elektrodų.

50. Srovė

Elektros srovės įtakoje įvykę tirpale elektrocheminiai pasikeitimai yra proporcingi praėjusiam tirpalu elektros kiekiui. Vienam medžiagos gram-ekvivalentui išskirti reikia 96540 kulonų. Kada per sekundę praeina elektros kiekis, lygus vienam kulonui, tai srovės stiprumas yra lygus vienam amperui:

$$\text{Amp} = \frac{\text{Kul}}{\text{Sek}}.$$

Iš santykio matyti, kad vienam gram-ekvivalentui išskirti reikia 26,82 amper-valandų. Žinant elektros srovės jėgą, galima apskaičiuoti laiką, reikalingą žinomam medžiagos kiekiui išskirti. Kad kiekybiškai būtų išskirta medžiaga, šitaip apskaičiuoto laiko paprastai nepakanka, nes lygiagrečiai pagrindiniam procesui vyksta

ir kiti elektrochemiški procesai, pav., išsiskiria vandenilis, kuris ir suvartoja dalį energijos.

Išskyrimo laikas (greitumas) yra proporcingas srovės jėgai, kuri pagal Ohmo dėsnį.

$$I = \frac{E}{W}.$$

J — srovės jėga, E — įtampa ir W — varža.

Todėl, norint pagreitinti eiektrolizę, reikia didinti srovės jėgą, didinant įtampą arba mažinant varžą. Įtampos didinimas dėl techniškų kliūčių nėra patogus. Varža mažinama (didinamas laidumas), dažniausiai pridedant į elektrolizuojamą tirpalą elektrolitų. Praktikoje vengiama stiprios srovės, nes ji greitai išskiria arti elektrodo esančius rūpimus metalo ionus, kuriuos dėl difuzijos lėtumo negalima tuojau pakeisti kitais. Tuo būdu arti elektrodų pritrūksta reikiamų ionų. Tatai sukelia pašalines reakcijas. Pav., katodo paviršiuje vietoje metalo ima skirtis vandenilis, kuris anksčiau išsiskyrusį metalą išpurena. Išpurentas smulkus metalas byra nuo elektrodo ir jo pasverti jau nebegalima. Tam išvengti elektrolizuojamas tirpalas maišomas, šildomas arba panaudojamas empiriškai nustatytas, vienam kuriam atvejui tinkantis, srovės stiprumas. Srovės stiprumas matuojamas nuosekliai įjungtu ampermetru.

Vietoje srovės stiprumo, dažnai vartojama srovės tankumo sąvoka, t. y. srovės stiprumo santykis su elektrodo paviršiumi. Normaliu srovės tankumu vadinamas srovės kiekis, tenkąs elektrodo paviršiaus 100 cm^2. Jis žymimas „ND_{100}“. Pav., elektrolizės aprašyme pažymėta, kad srovės tankumas reikalingas toksai:

$$ND_{100} = 1A.$$

Sakysime, turimo elektrodo išmatuotas paviršius yra lygus 25 cm^2. Tada reikalinga nustatymui srovės jėga (X) amperais apskaičiuojama pagal proporciją:

$$100 : 1 = 25 : X;\ X = \frac{25.1}{100} = 0{,}25 \text{ amp.}$$

51. Srovės šaltiniai

Srovės šaltiniais dažniausiai būna vartojami akumuliatoriai. Švino akumuliatoriuje duodanti elektros energijos elektrocheminė reakcija išreiškiama lygtimi:

$$PbO_2 + Pb + 2H_2SO_4 \rightleftarrows 2PbSO_4 + 2H_2O.$$

Akumuliatorių įkraunant, reakcija vyksta iš dešinės kairėn.

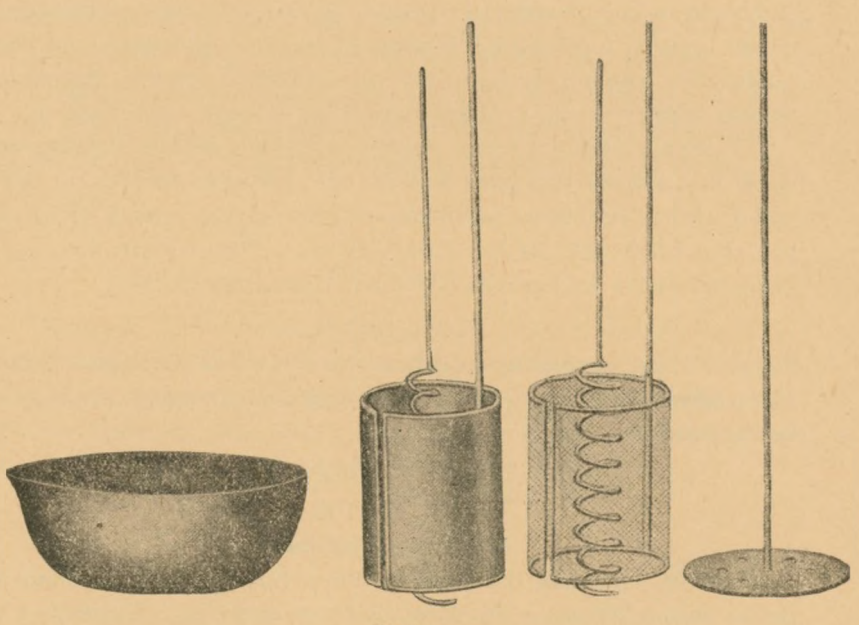
Akumuliatorių naudojant — iš kairės dešinėn. Įkrauto akumuliatoriaus ruda švino peroksido plokštelė yra plius polius (anodas), o pilka metalinė — minus polius (katodas). Naudojamo švino akumuliatoriaus įtampa (elektrovaros jėga) siekia 2 voltus. Nupuolus įtampai iki 1,9 voltų, akumuliatorius darbui nebetinka ir turi būti įkrautas iš naujo.

Prieš kiekvieną vartojimą reikia voltmetru patikrinti akumuliatoriaus įtampą. Nuosekliai jungiant akumuliatorius, gaunama reikiamo didumo elektrovaros jėga. Dažnai akumuliatoriai būna sumontuoti dėžutėje po du. Tokio vieneto įtampa bus jau 4 voltai.

Edisono akumuliatoriaus įtampa yra apie 1,35 voltus. Jame vykstanti elektrocheminė reakcija išreiškiama lygtimi:

$$2Ni(OH)_3 + Fe \rightleftarrows 2Ni(OH)_2 + Fe(OH)_2.$$

Akumuliatoriai yra brangūs ir opūs įtaisai, todėl su jais reikia labai atsargiai elgtis. Ypač jiems žalingas trumpas sujungimas, t. y. polių sujungimas be varžos. Švino akumuliatorius yra žymiai jautresnis negu Edisono.



21 fig.

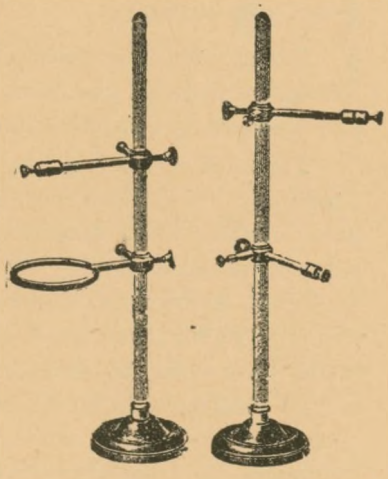
Be akumuliatorių, galima vartoti ir įvairius galvaninius elementus. Elementų elektrovaros jėga (įtampa) pareina nuo elemento rūšies.

52. Elektrodai

Kiekybinėje elektrolizėje vartojami beveik išimtinai platininiai elektrodai. Jie būna įvairiausių formų (21 fig.). Dažniausiai vartojamas metalams išskirti katodas būna cilindrinio tinklelio pavidalo. Prie jo anodu būna viela, kurios galas susuktas spiralėn. Tokia tinklelio ir spiralės forma daroma tam, kad būtų padidintas elektrodų paviršius, neapsunkinant pačių elektrodų.

Kai metalai išskiriami anodo paviršiuje oksidais, tai anodu imama šiurkšti platininė lėkštė ar šiurkštus platininis cilinderis (skarda). Šiurkštus anodo paviršius stipriau laiko oksidus. Lėkštei katodu vartojama horizontaliai pastatyta apvali platininė plokštelė arba plokščia vielos spiralė.

Elektrodai, kaip ir visi kiti platininiai indai, yra labai minkšti ir mechaniškam poveikiui neatsparūs, todėl su jais reikia atsargiai elgtis. Elektrodai pritvirtinami prie stovo laikytuvų varžtais (22 fig.). Lėkštė dedama ant metalinio stovo žiedo, sujungto su elektros šaltiniu.



22 fig.

Elektrodai valomi, šildant juos praskiestoje azoto rūgštyje. Rūgštis nuplaunama vandeniu. Elektrolizę pabaigus, išskirtas metalas nuplaunamas vandeniu, alkoholiu ir eteriu. Eteriui nugaravus, tuojau sveriama. Jei eteriu neplaunama, tad alkoholis išdžiovinamas prie 70—80°. Jei išskirtas metalas džiovinamas, tad ir nuogi elektrodai prieš, elektrolizę, džiovinami toje pačioje temperatūroje. Išdžiovinti elektrodai sveriami tik vieną kartą (ne iki past. svorio). Elektrolizuojant ci-

linderio formos katodu, stengiamasi anodą pritvirtinti cilinderio viduryje (ašyje). Elektrodus stengiamasi įstatyti stiklinės vidurin, 2—3 mm nuo dugno.

Nustatymo metu padengti elektrodai tais metalais, kurie prikibę stipriai laikosi (kaip Cu, Ag, Ni), nevalomi, nes ant jų antrą kartą galima išskirti tą patį metalą. Kai kurie metalai, pav., cinkas, gadina platiną, todėl jie nusėdinami variu ar sidabru padengtame elektrodo perviršiuje. Elektrodų laikytuvų galai ir sraigtai dažnai apsitaško tirpalais ir oksiduojasi. Elektrai nelaidi oksido plėvelė nuvaloma mechaniškai, kad elektrodas su laikytuvu turėtų gerą kontaktą. Jungiamieji laidų galai prie elektros šaltinio, voltmetro, ampermetro polių ir elektrodo laikytuvų turi būti taip nuvalyti (mechaniškai), kad žibėtų. Polių sraigtai, esant reikalui (jei jie nešvarūs arba oksidavęsi), taip pat atsargiai, mechaniškai nuvalomi.

53. Elektrolizuojami tirpalai

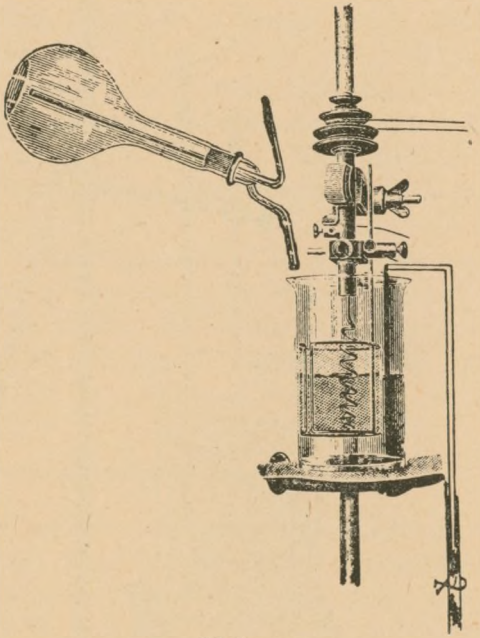
Metalams išskirti geriausiai tinka sulfatų ir nitratų tirpalai. Chloridai gali atpalaiduoti chlorą, kuris gadina platiną. Jei yra reikalas elektrolizuoti chloridus, tad jie garinami su sieros rūgšties pertekliumi, kad būtų pašalinta druskos rūgštis. Tuo būdu metalai paverčiami sulfatais.

Tirpalo laidumui padidinti dažnai pridedama palaidos rūgšties. Kartais pridedama amoniako, cianidų, oksalatų ir kitų medžiagų, kad susidarytų kompleksiniai junginiai.

Elektrolizė ilgiau tęsiasi praskiestuose, negu koncentruotuose, tirpaluose. Todėl vengiama tirpalą be reikalo praskiesti. Indas tirpalui imamas tokio diametro, kad lengvai tilptų elektrodai. Tirpalas praskiedžiamas tik tiek, kad apsemtų elektrodus. Jei elektrolizės metu šildoma, tad išgaravusi vandens dalis laikas nuo laiko papildoma. Elektrolizei įpusėjus, stiklinės sienelės ir elektrodų viršutinė dalis atsargiai nuplaunama tirpalan, kad neliktų prikibusių metalo druskos gabaliukų. Elektrolizės metu indas su tirpalu uždengiamas tam tikru perpiautu laikrodžio stiklu, kad atsipalaiduojančios dujos netaškytų tirpalo. Aptaškyta stiklo dalis 2—3 kartus nuplaunama tirpalan.

Nustatomo metalo tirpale tūri būti ne mažiau kaip 0,2—0,3 gr. Jei nustatomo metalo yra nedaug, tad gaunamos žymios svėrimo klaidos. Išsiskyrus metalui iš tirpalo, kartais reikia tirpalą pa-

keisti vandeniu, neišjungiant srovės. Išjungus srovę, išskirtas metalas tirpsta. Tokiu atveju tirpalas išpilamas sifonu (23 fig.). Tuo pačiu laiku iš plovimo kolbos pilamas stiklinėn vanduo tokiu greitumu, kokiu tirpalas teka iš sifono. Sifonas laikomas laikytuvu, prisuktu prie stovo. Tirpalo tekėjimo greitis reguliuojamas spaustuku. Tuo būdu perpylus 300—400 ml vandens, tirpalas iš stiklinės pašalinamas ir iš dalies perplaunami elektrodai.



23 fig.

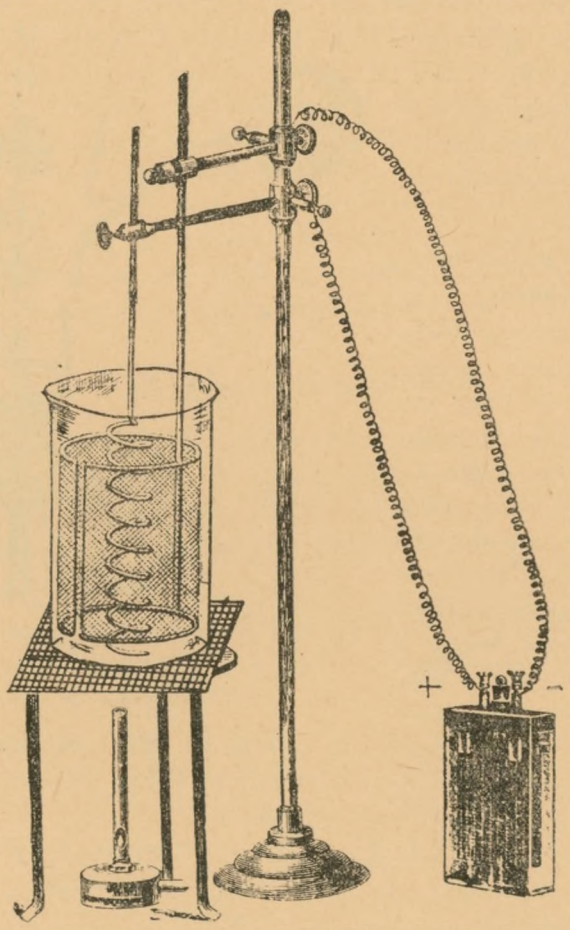
54. Vario nustatymas sulfate

Varį galima nustatyti rūgščiame tirpale, nes vario skyrimosi zona nepasiekia vandenilio skyrimosi zonos dėl žymaus antvoltažio. Varis išskiriamas katodo tinklelyje parūgštintame sieros rūgštimi vario sulfato tirpale. Srovė imama iš dviejų voltų švino akumuliatoriaus, neįjungiant varžos. Elektrolizei pagreitinti — šildoma. Šiuo metodu dažniausiai naudojamasi, nustatant ir atskiriant elektrolize varį nuo kitų metalų, kaip: cinkas, nikelis, geležis ir t. t.

D a r b o e i g a. 0,3—0,5 gr medžiagos ištirpinama 4 ml pusiau praskiestoje sieros rūgštyje. Jei medžiaga sieros rūgštyje netirpsta, tad tirpinama azoto rūgštyje. Po to pridedama 1,5—2 ml konc. sieros rūgšties. Garinama, kiek galima, ant vandens tynės, kad būtų pašalinta azoto rūgštis.

Vario sulfato tirpalas, kuriame turi būti apie 1,5—2 ml konc. sieros rūgšties, praskiedžiamas iki 100—120 ml, kad apsemtų elektrodus. Stiklinė pastatoma ant asbestuoto tinklelio ir įstatomi paruošti elektrodai. Elektrodai paruošiami, nuplovus katodą ir anodą praskiesta azoto rūgštimi ir vandeniu. Katodas džiovinamas 15 min

prie 100°, ataušinamas eksikatoriuje ir pasveriamas. Prie stovo laikytuvų (24 fig.) sraigtais prisukami elektrodai ir pritaikomi stiklinėje taip, kad siektų dugną per 1—3 mm. Po tinkleliu statomas degiklis. Tirpalas sušildomas iki 70—80° (be termometro). Tir-



24 fig.

palui sušilus, degiklio liepsna sumažinama. Elektrolizės metu šildoma tik tiek, kad tirpalo temperatūra būtų nuo 70 iki 80°.

Stiklinė uždengiama perpiautu laikrodžio stiklu ir įjungiamas akumuliatorius. Neigiamas polius jungiamas prie katodo. Prijungimui vartojamo laido galai gerai nuvalomi. Po 40—60 min tirpa-

las nusispalvina. Tirpalui nusispalvinus, laikrodžio stiklas, elektrodų viršutinė dalis ir stiklinės sienelės nuplaunamos plona vandens srove. Po to dar apie 30 min elektrolizuojama. Neišjungiant akumuliatoriaus, stovas pakeliamas kartu su elektrodais, kurie įstatomi kiton stiklinėn su karštu vandeniu. Po 10 min akumuliatorius išjungiamas. Katodas (vario spalvos) išimamas, atsargiai nuplaunamas karštu vandeniu, alkoholiu ir eteriu. Eteris atsargiai pašalinamas, pučiant pūstuvu.

Jei nenorima plauti eteriu, tad elektrodas išdžiovinamas džiovinimo spintoje prie 70°. Vietoje alkoholio ir eterio, galima plauti acetonu. Acetonas pašalinamas tokiu pat būdu, kaip eteris. Sausas katodas pasveriamas ir pagal jo svorį apskaičiuojamas vario kiekis nuošimčiais.

Jei džiovinimo metu varis oksiduojasi (CuO) ir pajuosta, tad visai nebesveriama. Tokiu atveju nustatymą tenka pakartoti. Variu padengtas ir pasvertas katodas galima vartoti kitam iš eilės vario arba cinko nustatymui. Varis nuimamas nuo katodo, šildant prask. azoto rūgštyje.

55. Vario nustatymas nitrate

Jei tirpale yra azoto rūgšties, tad varį galima išskirti ne mažesne kaip 2,2 voltų įtampa. Vario nitrato skilimo potencialas yra didesnis kaip $CuSO_4$. Elektrolizė užtrunka ilgesnį laiką, nes pasidaręs hidronitritas — HNO_2 veikia kaip katalizatorius, palengvindamas variui tirpti azoto rūgštyje. HNO_2 pasidaro redukuojantis azoto rūgščiai:

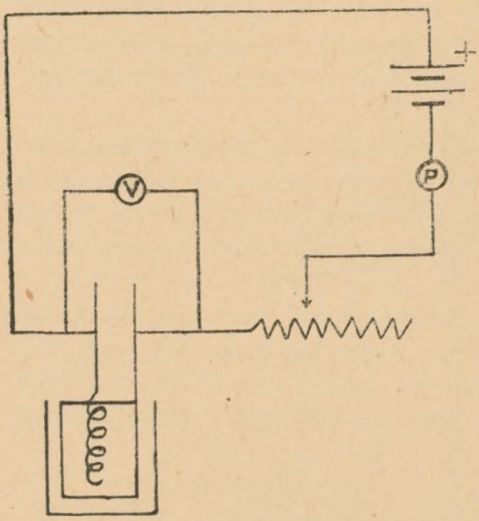
$$HNO_3 + H_2 = HNO_2 + H_2O.$$

Dėl tos priežasties, baigus elektrolizę, tirpalas pakeičiamas vandeniu, ir tik po to išjungiama srovė.

Šis metodas rečiau vartojamas, negu 54 psk. aprašytas. Jo trūkumas yra tas, kad azoto rūgštis gali būti redukuota iki amoniako. Įgijus tirpalui šarminę reakciją, nusėda purus varis ir byra nuo elektrodo. Pridėjus per daug azoto rūgšties, nustatymas per ilgai užtrunka, ir iš viso tuomet sunku varį visiškai išskirti.

Darbo eiga. 0,3—0,5 gr analizei skirtos medžiagos ištirpinama azoto rūgštimi parūgštintame vandenyje. Tirpalas šildomas, kol pradingsta rudos NO_2 dujos, ir po to praskiedžiamas iki 120—150 ml. Į praskiestą tirpalą pridedama 3—4 ml konc. (lyg.

sv. = 1,2) azoto rūgšties ir elektrolizuojama kambario temperatūroje keturių voltų akumuliatoriumi (25 fig.). Srovės stiprumas turi būti apie 0,5—1 amp, o įtampa tarp elektrodų apie 2,2—2,5 voltų. Katodu galima naudoti platininė lėkštė arba tinklelis, o anodu — platininė vielos spiralė. Variui nusėdus, tirpalas pakeičiamas vandeniu (sifonas), neišjungiant srovės (žiūr. 53 psk.). Po to išjungiama srovė, katodas nuplaunamas vandeniu, perpilamas alkoholiu, išdžiovinamas prie 70° ir pasveriamas.



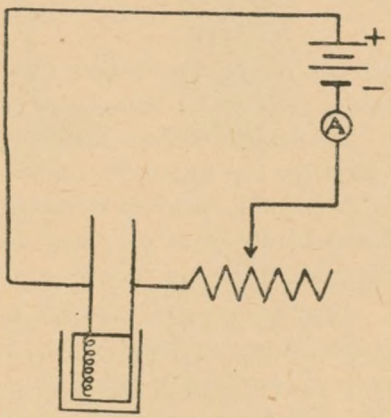
25 fig.

Variu padengtą, pasvertą katodą galima vartoti kitam vario arba cinko nustatymui. Varis pašalinamas nuo katodo, šildant prask. azoto rūgštyje.

56. Vario nustatymas amoniakiniame tirpale

Šis metodas yra patogus, nes, jį naudojant, nekliudo chloridai. Amoniakinis vario druskos tirpalas elektrolizuojamas švino akumuliatoriumi. Išsiskyrus variui, tirpalas pakeičiamas vandeniu, ir tik po to išjungiama srovė.

Darbo eiga. Į stiklinę su vario sulfato, nitrato arba chlorido (0,2—0,4 gr. Cu) tirpalu pilama maišant amoniako, kol atsiradusios $Cu(OH)_2$ nuosėdos ištirpsta ir mėlynai nusidažo $[Cu(NH_3)_4{}^{++}]$. Tirpalas praskiedžiamas iki 100 ml. ir pripilama 20—25 ml konc. amoniako. Laidumui padidinti pridedama dar 3—4 gr ištirpinto amonio nitrato. Elektrolizuojama švino aku-



26 fig.

muliatoriumi kambario temperatūroje; srovės tankumas—$ND_{100}=2$ amp (26 fig.). Katodu imamas platininis tinklelis. Išsiskyrus variui, tirpalas stiklinėje pakeičiamas vandeniu (žiūr. 53 psk.), neišjungiant srovės. Katodas perplaunamas vandeniu, alkoholiu ir išdžiovinamas prie 70°.

57. Sidabras

Sidabrą, kaip ir varį (žiūr. 54 psk.), galima išskirti rūgščiame tirpale. Sidabras turi palinkimą išsiskirti katodo paviršiuje pailgų kristalų pavidalu. Kristalai byra nuo katodo. Nustatyta, kad, elektrolizuojant ne didesne kaip 1,37 voltų įtampa, sidabras gerai laikosi prikibęs prie katodo. Todėl elektrolizuojama Edisono akumuliatoriumi, kurio įtampa retai kada tepražoka 1,37 voltų. Tirpalan pridedama alkoholio, kuris redukuoja prie anodo atsirandantį sidabro peroksidą:

$$Ag_2O_2 + C_2H_5OH + H_2SO_4 = Ag_2SO_4 + CH_3CHO + 2H_2O.$$

Šiuo metodu galima naudotis, norint atskirti sidabrą nuo kitų metalų, kaip antai: Cu, Fe, Zn, Ni ir t. t.

Darbo eiga. 0,3—0,5 gr sidabro arba atitinkamas jo druskų kiekis pasveriamas lėkštėje ir ištirpinamas azoto rūgštyje. Pridedama 2 ml konc. sieros rūgšties, išgarinama kiek galima ant vandens tynės ir atsargiai kaitinama, kol ima atsipalaiduoti balti sieros rūgšties garai. Tuo būdu išvaroma azoto rūgštis ir sidabras paverčiamas sulfatu. Lėkštei ataušus, jos turinys suplaunamas 150—200 ml stiklinėn.

Tirpalas praskiedžiamas iki 125—150 ml, pašildomas iki 80—90° ir pridedama 5 ml alkoholio. Elektrolizės metu šildoma. Katodu imamas platininis tinklelis, o anodu — pailga platininė vielos spiralė. Sujungimo schema tokia pat, kaip parodyta $CuSO_4$ elektrolizėje (24 fig.).

Po 1—3 valandų išsiskiria visas sidabras. Keliuose tirpalo lašuose galima druskos rūgštimi patikrinti, ar tebėra tirpale sidabro ionų.

Elektrodai kartu su stovu iškeliami iš tirpalo ir, neišjungiant srovės, penkioms minutėms pamerkiami į karštą vandenį. Po to srovė išjungiama, katodas nuplaunamas vandeniu, išdžiovinamas prie 100° ir pasveriamas. Sidabru padengtas ir pasvertas katodas

galima vartoti kitam sidabro, vario arba cinko nustatymui. Sidabras pašalinamas, šildant praskiestoje HNO_3.

P a s t a b a. Sidabras išskiriamas azoto rūgšties tirpale tokiu pat būdu, kaip čia aprašyta. Į 100 ml tirpalo dedama 1—1,5 ml konc. azoto rūgšties ir 5 ml alkoholio. Sieros rūgšties dėti nereikia. Šildoma iki 55—60°. Katodu patartina imti šiurkšti platininė lėkštė, nes prie jos geriau prikimba sidabras.

58. Nikelis arba kobaltas

Rūgščiame tirpale nikelio išskirti negalima, nes jo skyrimosi zona siekia vandenilio skyrimosi zoną. Nikelis išsiskiria amoniakiniame tirpale, nes jame vandenilio ionų koncentracija esti maža ir išlydžio potencialas tampa didesnis negu nikelio. Tuo būdu nikelio ir vandenilio zonos atsiskiria. Elektrolizuojant mažame amoniako pertekliuje, kartu su nikeliu nusėda ir juodas oksidas.

Srovės šaltiniu imamas 4-ių voltų švino akumuliatorius. Elektrodai imami tokie, kaip variui išskirti (žiūr. 54 psk.).

D a r b o e i g a. 0,3—0,5 gr medžiagos ištirpinama keliuose ml prask. sieros rūgšties. Jei medžiaga sieros rūgštyje netirpsta, tad ji ištirpinama azoto rūgštyje. Azoto rūgštis pašalinama, pridėjus 2—3 ml konc. sieros rūgšties ir garinant ant vandens tynės. Elektrolizei paruoštas tirpalas turi turėti 1—3 ml konc. sieros rūgšties.

Praskiestas iki 50 ml tirpalas pašarminamas konc. amoniaku. Amoniako pilama tiek, kol sumaišytas tirpalas nuo susidariusio kompleksinio junginio — $Ni(NH_3)_4 . SO_4$ nusidažo melsvai. Po to pridedama dar 25—30 ml konc. amoniako.

Į paruoštą tirpalą įstatomi elektrodai. Stiklinė uždengiama ir įjungiamas 4-rių voltų akumuliatorius. Varžynu nustatoma 0,7—1 ampero srovė. Sujungimo schema tokia, kaip 56 psk. pavaizduota (26 fig.).

Iš karto elektrolizuojamas šaltas tirpalas. Vėliau, elektrolizę baigiant, tirpalas pašildomas. Per 1,5—2 val platinos spalvos nikelis visiškai nusėda katodo paviršiuje. Jei amoniako per maža, tad išsiskyręs nikelis būna juodas, turįs savyje daug deguonies ir todėl svėrimui netinka.

Įsitikinti, ar nikelis visiškai išsiskyrė, paimama 0,5—1 ml tirpalo (pipete) ir pridedama dimetilio glioksimo. Jei raudonų nuosėdų nėra, elektrolizė baigiama. Stovas su elektrodais (neišjungiant srovės) pakeliamas ir elektrodai įmerkiami stiklinėn su desţiliuotu

vandeniu. Po kelių minučių išjungiama srovė. Katodas nuplaunamas karštu vandeniu, akoholiu ir išdžiovinamas prie 80°.

Padengtą nikeliu katodą galima vartoti kitiems nikelio nustatymams. Nikelis nuimamas nuo elektrodo ištirpinant jį prask. azoto rūgštyje. Tirpinti konc. azoto rūgštyje negalima, nes ji paverčia metalą pasyviu ir jį po to rūgštyse labai sunku ištirpinti. Tuo būdu sugadinamas elektrodas.

P a s t a b a. Aprašytas metodas tinka ir kobaltui nustatyti. Kobaltas rodo didesnį palinkimą peroksidui gaminti. Be to, jis kartais blogai prikimba prie katodo (purus).

59. Geležis

Geležis retai tenustatoma elektrolize, nes jai taikomi tūrio metodai yra patogesni ir greičiau atliekami. Geležis išsiskiria geriausiai kompleksinių oksalatų tirpale, kai yra amonio oksalato perteklius. Geležies chlorido arba sulfato tirpalan pridedama amonio oksalato:

$$Fe^{++} + 3C_2O_4^{--} = Fe(C_2O_4)_3^{- - - -};$$

$$Fe^{+++} + 3C_2O_4^{- -} = Fe(C_2O_4)_3^{- - -}.$$

Geležis išskiriama katodo lėkštės paviršiuje. Elektrolizuojama 4-ių voltų akumuliatoriumi. Nustatomas varžynu srovės tankumas:

$$ND_{100} = 1 \text{ amperui.}$$

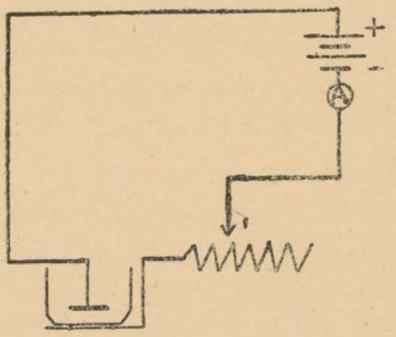
D a r b o e i g a. Jei analizuojama tirpalas, tad jo paimama tiek, kad geležies būtų 0,2—0,8 gr. Tirpale neturi būti nitratų. Jei yra nitratų, tad geležies dalis gali išsiskirti kaip $Fe(OH)_3$.

Nitratai pašalinami, garinant tirpalą ant vandens tynės su sieros rūgšties pertekliumi (1—2 ml). Po to tirpalas praskiedžiamas ir H_2SO_4 perteklius neutralinamas amoniaku. Amoniako dedama tiek, kad tirpalas liktų silpnai rūgštus (nuo H_2SO_4 ar HCl).

Analizuojamos kietos medžiagos pasveriama tiek, kad geležies joje būtų 0,2—0,8 gr. Pasvertoji medžiaga ištirpinama sieros rūgštimi (1—2 lašų konc. H_2SO_4) parūgštintame vandenyje. Jei analizuojamoji medžiaga sieros rūgštyje netirpsta, tad ji ištirpinama druskos rūgštyje. Druskos rūgštis pašalinama, garinant ant tynės su 1—2 ml konc. sieros rūgšties. Išsiskyrusios druskos ištirpinamos vandenyje, ir rūgšties perteklius neutralizuojamas taip, kaip anksčiau pasakyta. Po to stiklinėje, nedideliame vandens kiekyje, šildant ištirpinama 7 gr amonio oksalato ir tirpalas supila-

mas pasverton platininėn lėkštėn. Į oksalato tirpalą suplaunama vandeniu analizuojamas geležies tirpalas. Turimas platininėje lėkštėje tirpalų mišinys praskiedžiamas iki 100—150 ml. Lėkštė uždengiama.

Elektrolizuojama 4-ių voltų akumuliatoriumi. Srovės tankumas $ND_{100} = 1$ amp. Katodu imama pati lėkštė, o anodu — platininė plokštelė ar plokščia spyruoklė (27 fig.). Elektrolizė tęsiasi apie 4—8 val. Geležis padengia lėkštę plieno spalvos sluoksniu.



27 fig.

Ar geležis visiškai išsiskyrė, galima patikrinti taip: į mėgintuvėlį paimama pipete truputis bespalvio tirpalo ir šildoma su druskos rūgštimi (pertekliumi) ir kalio chlorato ($KClO_3$) gabaliuku. Kalio chloratas suardo oksalatus ir suoksiduoja geležį ($Fe^{++} \longrightarrow Fe^{+++}$). Atspalaidavęs chloras pašalinamas, pridėjus kelis lašus alkoholio:

$$C_2H_5OH + Cl_2 = CH_3CHO + 2HCl.$$

Po to veikiama KCNS tirpalo pertekliumi. Jei yra geležies, tad pasirodo raudona geležies rodanido — $Fe(CNS)_3$ spalva. Elektrolizę pabaigus, tirpalas tuojau išpilamas, ir lėkštė daug kartų perplaunama vandeniu. Vanduo pašalinamas alkoholiu. Lėkštė išdžiovinama prie 70—80° ir pasveriama. Lėkštė, padengta geležimi, kitiems nustatymams nebetinka. Ji išvaloma, šildant su praskieta druskos rūgštimi.

60. Cinkas

Cinko išlydžio potencialas yra didesnis, negu vandenilio, todėl rūgščiame tirpale cinkas kiekybiškai neišsiskiria. Dėl tos priežasties elektrolizuojami šarminiai jo tirpalai. Šiuo atžvilgiu cinko nustatymas yra panašus į nikelio nustatymą (žiūr. 58 psk.). Cinkas išskiriamas natrio šarmais pašarmintame tirpale padengto variu arba sidabru katodo paviršiuje. Cinkas gadina platiną.

Darbo eiga. 0,2—0,4 gr medžiagos ištirpinama vandenyje arba kurioje nors rūgštyje ir, jei reikia, paverčiama sulfatais, visa

tai garinant su sieros rūgšties pertekliumi (žiūr. 57 psk.). Elektrolizei tinka tik $ZnSO_4$ tirpalas. Turimas cinko sulfato rūgštus tirpalas praskiedžiamas stiklinėje, ir maišant pilama teik konc. natrio šarmų tirpalo, kad atsiradusios $Zn(OH)_2$ nuosėdos ištirptų (Na_2ZnO_2). Po to pridedama kieto natrio hidroksido tiek, kad vienam gram-atomui Zn tektų bent 10 molių natrio hidroksido. Taip paruoštas šarminis cinko druskos tirpalas elektrolizuojamas 4 voltų akumuliatoriumi. Varžynu nustatoma 0,3—0,8 amp. srovė. Cinkas išskiriamas padengtame variu ar sidabru katodo tinklelyje. Sujungimo schema tokia pat, kaip nustatant nikelį (58 psk.). Jei yra elektrolizuojamas karštas tirpalas, tad, išsiskyrus cinkui, leidžiama tirpalui ataušti srovės neišjungus; po to katodas išimamas ir nuplaunamas. Karštame tirpale išjungus srovę, cinkas oksiduojasi. Išsiskyrus cinkui ir tirpalui ataušus (jei jis buvo karštas), katodas išimamas iš tirpalo ir nuplaunamas vandeniu. Vanduo pašalinamas alkoholiu. Alkoholį pašalinus eteriu arba išdžiovinus katodą prie 70—80°, — pasveriama. Cinku padengtą ir pasvertą katodą galima vartoti kitiems cinko nustatymams.

P a s t a b a. Jei cinkui išskirti neturima variu ar sidabru padengto katodo, tad jis padengiamas variu, elektrolizuojant 3—5 minutes 2-jų voltų akumuliatoriumi 5—10% vario sulfato tirpalą, parūgštintą sieros rūgštimi. Variu padengtas katodas nuplaunamas ir pasveriamas, kaip yra aprašyta 54 psk., nustatant varį.

61. Švinas

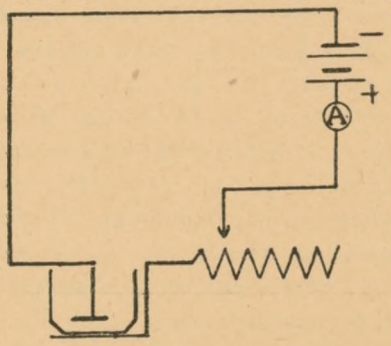
Švinas išskiriamas azoto rūgštimi parūgštintame švino nitrato tirpale. Jis nusėda anodo lėkštėje peroksido — PbO_2 pavidalu:

$$Pb(NO_3)_2 + 2NO_3^- \longrightarrow Pb(NO_3)_4 + H_2O \longrightarrow Pb(OH)_4 \longrightarrow PbO_2$$

Šaltas tirpalas elektrolizuojamas 4 voltų akumuliatoriumi. Srovės stiprumas apie 0,1 amp.

D a r b o e i g a. 0,3—0,5 gr analizuojamos kietos medžiagos pasveriama stiklinėje ir ištirpinama 5—10 ml prask. azoto rūgšties. Jei yra analizuojamas švino nitrato tirpalas, tad jo paimama tiek, kad PbO_2 gautųsi apie 0,3—0,5 gramų. Katodu imama platininė horizontalė plokštelė, o anodu — šiurkšti (matinė) platininė lėkštė. Anodas išvalomas praskiesta azoto rūgštimi, išdžiovinamas ir pasveriamas. Pasverta lėkštė dedama ant stovo žiedo (anodas) ir į ją suplaunamas vienu ar kitu būdu gautas analizuojamas švino nitrato

tirpalas. Po to pridedama 15 ml konc., bet nerūkstančios azoto rūgšties ir visa tai praskiedžiama iki 150 ml. Katodas paneriamas tirpalan apie 1 cm nuo dugno. Elektrolizuojama 4-ių voltų akumuliatoriumi. Srovės tankumas imamas $ND_{100} = 0{,}05$ amp. Praktiškai tatai bus maždaug 0,1 ampero srovė, nes anodo paviršius esti 200 cm^2. Sujungimo schema pavaizduota 28 fig. Elektrolizė, pareinamai nuo švino kiekio, tęsiasi 4—10 valandų. Todėl patartina darbą pradėti iš vakaro ir palikti per naktį.



28 fig.

Švinas išsiskiria kaip tamsiai rudas dioksidas — PbO_2. Įsitikinti, ar visas švinas išsiskyrė, galima šitaip: lėkštėn pripilama 15—20 ml vandens ir palaukiama; jei po 15 min tirpalo naujai apsemtas lėkštės paviršius neparuduoja, tad laikome, kad elektrolizė baigta. Srovę išjungus, katodas išimamas. Tirpalas atsargiai išpilamas. Lėkštė su nuosėdomis keletą kartų atsargiai perplaunama vandeniu.

Išpilant elektrolizuotą tirpalą ir lėkštę perplaunant, reikia žiūrėti, kad atitrūkę PbO_2 gabaliukai liktų lėkštėje. Todėl nereikia skysčio visiškai iš lėkštės išpilti, bet tik dekantuoti (nupilti). Dar geriau, jei skystis nupilamas porceleninėn lėkštėn, kurioje lengva pastebėti tamsius PbO_2 gabaliukus. Perplauta lėkštė šildoma 1 val prie 190—200° ir pasveriama. Pasvertos nuosėdos nevisiškai atitinka PbO_2 formulę, todėl naudojamasi empiriniu faktoriumi. Gautą svorį padauginus iš empirinio faktoriaus 0,864, gaunamas Pb kiekis nuosėdose.

Nusėdęs lėkštėje švino dioksidas pašalinamas, tirpinant jį praskiestoje azoto rūgštyje su trupučiu kalio ar natrio nitrito. Nitritai redukuoja švino dioksidą:

$$PbO_2 + 2HNO_3 + NaNO_2 = Pb(NO_3)_2 + NaNO_3 + H_2O.$$

P a s t a b a. Šiurkštus (matinis) lėkštės vidus yra labai jautrus mechaniškiems poveikiams, todėl negalima jo liesti. Paliestose vietose pasidaro lygus paviršius, kuriame nebesilaiko PbO_2. Nešant ar laikant lėkštę, negalima dėti į ją katodo ar kurio nors kito kieto daikto, kuris galėtų sulyginti matinį lėkštės dugną.

V SKYRIUS

TŪRIO ANALIZĖ

62. Tūrio analizės supratimas

Tūrio analizėje nustatoma medžiaga neiškiriama iš tirpalo ir nesveriama, bet jos kiekis apskaičiuojamas iš kitos su ja reagujančios medžiagos suvartoto kiekio. Pav., sidabro kiekį tirpale galima apskaičiuoti, suradus reikalingą jam nusėdinti chlorido kiekį:

$$Ag^{+} + Cl^{-} = AgCl.$$

Visas nustatymas atliekamas taip, kad žinomos koncentracijos chlorido tirpalas pilamas į analizuojamą sidabro druskos tirpalą, kol nustoja gamintis nuosėdos. Suvartotas chlorido tūris įgalina apskaičiuoti sidabro kiekį, nes vienam gram-atomui chloro atitinka gram-atomas sidabro (iš reakcijos). Iš to ir yra kilęs t ū r i o a n a l i z ė s pavadinimas, dažnai pakeičiamas prancūzišku žodžiu t i t r u, o atskiri tūrio analizės nustatymai vadinami titravimu. Prancūzas Gay-Lussac'as yra tūrio analizės atradėjas.

Dar pora pavyzdžių. Sakysime, reikia nustatyti dvivalentės geležies kiekį tirpale. Analizuojaman tirpalan, jei jame yra palaidos rūgšties, pilamas žinomos koncentracijos permanganato tirpalas:

$$5Fe^{++} + MnO_4^{-} + 8H^{+} = 5Fe^{+++} + Mn^{++} + 4H_2O.$$

Čia reakcijos pabaiga sužinoma iš kalio permanganato pertekliaus, kuris tirpalą nudažo violetiškai.

Nustatant rūgšties kiekį tirpale, vartojamas žinomos koncentracijos šarmų tirpalas:

$$H^{+} + OH^{-} = H_2O.$$

Reakcijos pabaiga pažįstama iš pridėtos tirpalan trečiosios medžiagos, vadinamojo indikatoriaus, spalvos pasikeitimo. Indikatorius pakeičia spalvą tuo momentu, kaip tirpalas iš rūgštaus virsta šarminiu arba priešingai.

Iš pavyzdžių matome, kad tūrio analizėje netenka atlikinėti svorio analizei charakteringų, daug laiko eikvojančių, operacijų, kaip: filtravimas, džiovinimas, kaitinimas ir t. t. Dėl tos priežasties praktiškame gyvenime ir pramonės procesų kontrolei stengiamasi, kur tik galima, naudotis tūrio metodais. Tačiau tenka pažymėti, kad tūrio analize toli gražu ne visais atvejais galima naudotis, nes ji nėra taip ištobulinta, kaip kad svorio metodai.

Kiekvienas tūrio analizės metodas remiasi kokia nors viena būdinga, pagrindine reakcija. Tūrio analizėje gali būti pritaikytos tik tos reakcijos, kurios praktiškai eina iki galo ir kurios beveik tučtuojau baigiasi. Be to, čia reakcijos pabaiga, tiesiogiai ar netiesiogiai (su indikatoriumi), turi būti lengvai pastebima. Tūrio analizė pagal pagrindines reakcijas skirstoma į daugelį skyrių, kurių svarbiausi yra šie:

1. Neutralinimo metodai ($H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O$).
2. Oksidimetrija ($MnO_4^- \longrightarrow Mn^{++}$; $BrO_3^- \longrightarrow Br^-$).
3. Jodometrija ($J_2 \longrightarrow J^-$).
4. Nusėdinimo metodai ($Ag^+ \longrightarrow$ sidabro junginio nuosėdos).

Visuose tūrio analizės metoduose tenka matuoti tirpalų tūrius, todėl matavimo indai čia yra tiek svarbūs, kaip svarstyklės svorio analizėje.

63. Matavimo indai.

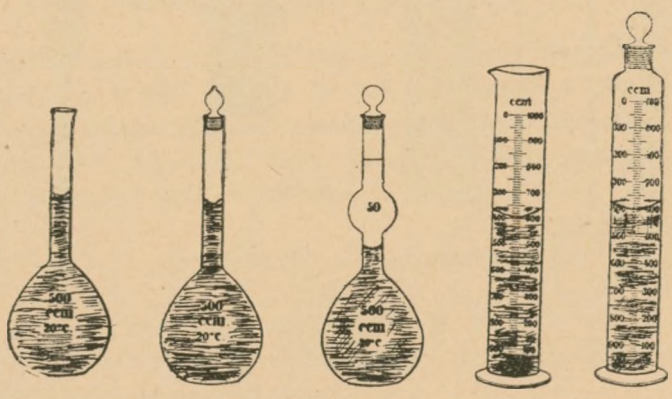
Tirpalų tūriams matuoti vartojami įvairūs matavimo indai: kolbos, biuretės, pipetės ir t. t. Matavimui vartojamų indų švarumas turi ypatingai didelės reikšmės. Iš nešvaraus indo išpilant atmatuotą tirpalą, jo dalis pasilieka prie nešvarių sienelių lašų pavidalu. Švaros nepaisymas kartais sudaro didelių paklaidų, ypač matuojant nedidelius tūrius.

Paprastai matuojama tik tokiu indu, kurio vidų vanduo vilgina lygiu sluoksniu, nesudarydamas lašų. Matavimo indams valyti tinka tos pačios priemonės, kurios aprašytos svorio analizėje. Skirtumas tik toks, kad valomo indo negalima šildyti ir

negalima į jį pilti karštų tirpalų (žiūr. 2 psk.). Aukštoje temperatūroje išsiplėtęs indas nebegrįžta į savo pirmykštę būklę (tūrį). Indai plaunami šaltais tirpalais, kurių pripylus ar prisiurbus, tie indai paliekami stovėti 10—20 val (kitai dienai). Indui valyti vartotas tirpalas išplaunamas nedestiliuotu vandeniu, kuris pašalinamas perplaunant destiliuotu vandeniu. Išvalytas ir išplautas indas nedžiovinamas, bet 2—4 kartus perplaunamas nedideliu matuotino tirpalo kiekiu ir vartojamas tam tirpalui matuoti. Jei po to reikia matuoti kitą tirpalą, tad pirmasis tirpalas išplaunamas iš indo destiliuotu vandeniu, kuris pašalinamas 2—4 kartus perplovus antruoju tirpalu.

Matavimui vartojami indai (biuretės, pipetės ir kolbos) pagal jų tikslumą būna įvairių rūšių. Paprastieji indai būna dažniausiai netikslūs. Juose būna pažymėtas indo tūris ir kartais temperatūra. Šie indai, prieš vartojant, turi būti patikrinami. Indai su užrašu „Normal" arba numeruoti paprastiems darbams yra pakankamo tikslumo, ir jais beveik visada galima pasitikėti.

Reikia žinoti, kad matavimo indai skiriami tirpalų tūriams matuoti, bet ne tirpalams laikyti. Visi tirpalai ir net vanduo veikia stiklą ir jį gadina. Todėl matavimo indai laikomi sausi. Atmatavus tirpalą, indas tuojau išplaunamas ir apverstas paliekamas išdžiūti.

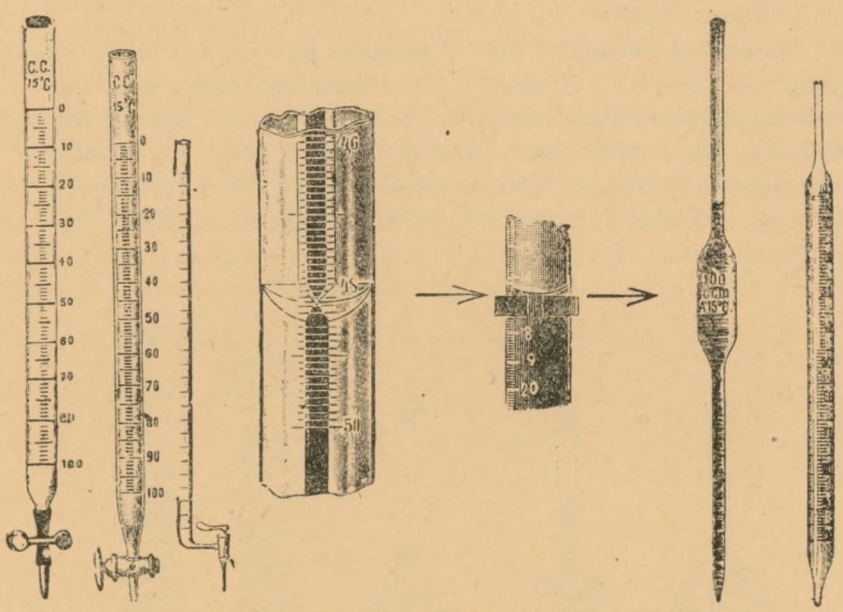


29 fig.

Atskaitymas. Tirpalo paviršius matavimo inde esti įgaubtas. Visi atskaitymai matav. cilinderiuose, kolbose ir pipetėse daromi pagal apatinio menisko tašką (29 fig.). Atskaitymo metu inde pažymėtas bruožas, meniskas ir akis turi būti viename horizonta-

liniame aukštyje. Brėžinyje pavaizduotoje kolboje įpilta 500 ml tirpalo, cilinderyje 600 ml ir pipetėje (30 fig.) 100 ml. Jei biuretė neturi baltos juostos, tad joje atskaitoma tokiu pat būdu, kaip 29 fig. parodyta. Biuretėse su balta juostele patogiausia atskaityti tą vietą (30 fig.), kurioje juostelė persismaugia (spindulių lūžimo pasekmė).

Biurete yra matuojamas tūrių skirtumas, todėl tenka menisko vietą du kartus atskaityti. Abu atskaitymus reikia atlikti visiškai vienodai, kad būtų išvengta nevienodo atskaitymo paklaidos.



30 fig.

Patikrinimas. Tūrio vienetu laikoma litras, t. y. 1 kg vandens tūris prie 4° (beorėje erdvėje). Norint patikrinti indo tūrį, reikėtų jų pripildyti 4° vandens ir pasverti beorėje erdvėje. Praktiškai tai neįmanoma. Normalia darbo temperatūra laikoma 20°. Daugelis matavimo indų ir yra tai temperatūrai kalibruoti. Pavyzdžiui, prie 20° litrinėje matavimo kolboje iki žymės telpa kilogramas 4° temperatūros vandens. Iš pasakyto aišku, kad ir patikrintu indu galima tiksliai matuoti tik normalioje matuojamo skysčio ir paties indo sienelių temperatūroje. Matuojant, pav., kitoje temperatūroje, susidarys skirtumas dėl stiklo skėtimosi.

Tikrinant arba kalibruojant matavimo indus bet kurioje temperatūroje, tenka padaryti keletą pataisų. Matavimo kolbos tikrinamos ir kalibruojamos, sveriant jas su vandeniu. Tikrinant temperatūroje t^0, vandens lyg. sv. bus S, todėl litras vandens beorėje erdvėje svers S . 1000 gr. Vandens lyginamojo svorio pataisa litrinei kolbai:

$$a = (1000 - S \cdot 1000) \text{ gr.}$$

Sveriame ne beorėje erdvėje, bet ore. Vanduo nustoja tiek svorio, kiek jis išstumia oro. Oro litro svoris prie t^0 ir 760 mm barometro parodymo bus:

$$n = \frac{1{,}293052}{1+0{,}00367 \cdot t^0} \text{ gr.}$$

Sveriame misinginiais svareliais, kurių lyg. sv. = 8,4. Išstumto oro pataisa svareliams bus:

$$b = [1000 - \frac{1000-(a+b+c)}{8{,}4}] \cdot n \text{ gr.}$$

Jei kolboje turime atmatavę skystį, pav., prie 15^0, tad, pašildžius (teoretiškai) kolbos sieneles iki 20^0, jos išsiplės ir išstums tirpalą viršum žymės. Kadangi svarbu turėti litrą normalioje temperatūroje (20^0), tai ir dėl stiklo skėtimosi reikėtų padaryti pataisą. Stiklo skėtimosi koef. = 0,000025, ir pataisa:

$$c = 1000 \ (20 - t^0) \ 0{,}000025 \text{ gr.}$$

Tuo būdu turime, kad prie t^0 litrinėje kolboje reikia pasverti $1000 - (a + b + c)$ gr vandens, kad jo tūris prie 20^0 būtų lygus 1 litrui. Pastebėsime, kad esant

$t^0 < 20^0$ c bus teigiamas,

$t^0 < 20^0$ c bus neigiamas.

Jei barometro parodymas yra ne 760 mm, bet B, tad pataisa b pataisoma taip:

$$b^1 = \frac{B}{760} \cdot b \cdot$$

Pataisos litrinei kolbai

t^0	S	a gr	b gr (B =760)	c gr	a+b+c gr
13	0,99940	0,600	1,082	0,175	1,857
14	0,99927	0,730	1,078	0,150	1,958
15	0,99913	0,870	1,074	0,125	2,069
16	0,99897	1,030	1,070	0.100	2,200
17	0,99880	1,200	1,066	0,075	2,341
18	0,99862	1,380	1,062	0,050	2,492
19	0,99843	1,570	1,058	0,025	2,653
20	0,99823	1,770	1,054	0	2,824
21	0,99802	1,980	1,050	—0,025	3,005
22	0,99780	2,200	1,046	—0,050	3,196
23	0,99756	2,440	1,042	—0,075	3,407
24	0,99732	2,680	1,038	—0,100	3,618
25	0.99707	2,930	1,034	—0,125	3,839
26	0,99681	3,190	1,030	—0,150	4,070

7 lentelė

Suprantama, kad, pav., 100 ml kolbai pateiktos pataisos bus dešimtį kartų mažesnės. Jei normali temperatūra parenkama ne 20^0, bet t^0, tad prie $t^0 > 20^0$ kiekvienam laipsniui pataisa (a + b + c) turi būti padidinta 0,025 gr ir prie $t^0 < 20^0$ atitinkamai sumažinta. Kalibruojant ir tikrinant matavimo indus, vartojami tik patikrinti pasvarėliai ir didelės kėlimo galios precizinės svarstyklės. Patys indai turi būti švarūs ir sausi. Indus ir vandenį reikia ilgesniam laikui pastatyti svarstyklių kambaryje, kad jie įgytų oro temperatūrą, Temperatūra matuojama patikrintu ir tiksliu termometru. Sveriami indai nuogomis rankomis neliečiami.

Kolbų ir cilindrių kalibravimas. Sausas indas kartu su svareliu, atitinkančiu jo tūrį, dedamas į dešinę svarstyklių lėkštę, ir nustatoma pusiausvyra, pilant šratų į antrąją lėkštę. Po to nuimamas indo tūrį atitinkantis svarelis, jo vieton dedama (a + b + c) gr ir pilamas į indą vanduo, kad įvyktų svarstyklių pusiausvyra. Indo viršutinėje dalyje prikibusieji lašai pašalinami filtruojamu popieriu. Atstačius pusiausvyrą, indas pastatomas ant

horizontalios plokštelės ir stikle pažymima menisko apatinė padėtis. Pažymėti galima užklijuojant popierio juostelę, įbrėžiant smulkiu deimantu arba išėsdinant fluoro vandeniliu.

Kalibruotų kolbų ir cilinderių patikrinimas. Patikrinimas atliekamas tokiu pat būdu, kaip kalibravimas. Ant dešinės lėkštės dedamas sausas indas kartu su atitinkančiu jo tūrį svareliu ir nustatoma pusiausvyra. Po to nuimamas svarelis, jo vieton dedama (a + b + c) gr, pripilama vandens iki žymės ir, dedant ant dešiniosios arba kairiosios lėkštės svarelius, atstatoma pusiausvyra. Pridėti svareliai pusiausvyrai atstatyti ir bus plius arba minus pataisa.

Pipetės. Kalibruotos pipetės šitaip patikrinamos: atmatuotas jomis vanduo supilamas į sausą kolbą; sveriant kolbą, kaip tatai daroma tikrinant kolbas, nustatoma reikalinga pataisa. Išpilant vandenį iš pipetės, ji laikoma vertikaliai. Galas priglaudžiamas prie kolbos sienelės. Vandeniui ištekėjus, palaukiama dar 30 sek.

Pipetės kalibruojamos, lyginant jų tūrius su kitų, jau patikrintų, matavimo indų tūriais.

Biuretės. Patikrinimui pripilama vandens viršum nulio. Išleidžiant vandenį iki nulio, žiūrima, kad biuretės čiaupas ir apatinė dalis prisipildytų vandens be oro burbuliukų. Susiaurintame gale pakibęs lašas nuimamas popieriu arba priglaudžiant jį prie indo sienelės. Po to kolbon išpilama 0—5, 0—10, 0—15 ir t. t. ml vandens ir pasveriama. Taip patikrinami atskiri biuretės pažymėjimai. Praktiškai užtenka patikrinti kas 5 ml. Gautos pataisos surašomos lentelėje. Biuretės kalibruojamos, lyginant jų tūrius su kitų, jau patikrintų, indų tūriais.

64. Tirpalai

Titravimui vartojamų tirpalų koncentracija turi būti tokia (ruošiant tirpalą), kad suvartojamo tirpalo tūris būtų ne per didelis ir ne per mažas, t. y., kad būtų patogu su juo dirbti. Vartojamo tirpalo koncentracija parenkama tokia, kad jo 1 ml atitiktų tam tikrą nustatomos medžiagos kiekį. Jei analizuojamos medžiagos imama visuomet tas pats kiekis, tad paruošiamas tirpalas, kurio, pav., 1 ml atitinka nustatomosios medžiagos 1%. Tokie tirpalai vartojami, titruojant vieną kurią medžiagą daug kartų. Tokie nusta-

tymai dažnai atliekami techniškų procesų kontrolėje arba vienos rūšies fabrikatų analizėje.

Ekvivalentingumas. Kai tą patį tirpalą norima vartoti įvairiems nustatymamas, tai patogiau būna jo koncentraciją išreikšti gram-ekvivalentų kiekiu litre. Gram-ekvivalentu vadinamas santykis gram-molekulės su valentingumu. Gram-molekulę sudarantis gram-ekvivalentų kiekis vadinamas molekulės ekvivalentingumu. Kai medžiagos gram-ekvivalentas yra ištirpintas litre, tirpalas vadinamas normaliniu. Normalinio druskos rūgšties tirpalo litre yra 36,46 gr HCl, sieros rūgšties $\frac{98,08}{2} = 49,04$ gr H_2SO_4, natrio šarmų 40,01 gr NaOH, bario hidroksido $\frac{171,4}{2} = 85,7$ gr $Ba(OH)_2$. HCl ir NaOH molekulės yra vienekvivalentinės, o H_2SO_4 ir $Ba(OH)_2$ diekvivalentinės.

Titruojant šarmus normaline rūgštimi, 1 ml suvartotos rūgšties atitinka 0,04 gr NaOH arba 0,0561 gr KOH ir t. t. Natrio karbonatas — Na_2CO_3 gali reaguoti su druskos rūgštimi taip:

$$Na_2CO_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2CO_3 \quad \text{arba}$$

$$Na_2CO_3 + HCl = NaHCO_3 + NaCl.$$

Pirmoje reakcijoje natrio karbonato molekulė yra diekvivalentinė, o antroje — vienekvivalentinė. Neutralinimo reakcijose molekulės ekvivalentingumą nusako prijungto arba atiduoto vandenilio ar hidroksilo ionų skaičius.

Oksidacijos ir redukcijos reakcijose oksidacijos ar redukcijos ekvivalentingumas suprantamas kaip elektrocheminio valentingumo vienetų pasikeitimas. Pavyzdžiui, titruojant kalio permanganatu, 7-valentis manganas pereina į 2-valentį. Valentingumo pasikeitimas bus $7 - 2 = 5$. Todėl kalio permanganato oksidacijos gram-ekvivalentas bus $^1/_5$ gram-molekulės. Normalinio kalio permanganato tirpalo litre yra $\frac{158,03}{5} = 31,606$ gr $KMnO_4$. Dvivalentės geležies redukcijos ekvivalentas lygus vienam, nes redukcijos reakcijose Fe^{++} pereina į Fe^{+++}. Normalinio dvivalentės geležies tirpalo litre yra gramatomas geležies. $KMnO_4$ molekulė laikoma čia penkiaekvivalentine, o geležis — vienekvivalentine.

Kalio permanganatas, oksiduodamas kitas medžiagas, gali virsti mangano dioksidu:

$$KMnO_4 \longrightarrow MnO_2 \text{ arba } Mn^{+7} \longrightarrow Mn^{+4}.$$

Tokiose reakcijose $KMnO_4$ molekulė yra triekvivalentinė, nes mangano elektrocheminis valentingumas pasikeičia trims vienetais. Kiti pavyzdžiai:

1. Palaidas jodas $\longrightarrow$ jodo ionas
$J^0 \longrightarrow J^-$ } Ekviv. = 1

2. Bromato ionas $(BrO_3^-) \longrightarrow$ bromo ionas (Br^-)
$Br^{+5} \longrightarrow Br^{-1}$ } Ekviv. = 6

3. Chromato ionas $(CrO_4^{--}) \longrightarrow$ chromo ionas (Cr^{+++})
$Cr^{+6} \longrightarrow Cr^{+3}$ } Ekv. = 3

4. Oksalato ionas $(C_2O_4^{--}) \longrightarrow CO_2$
$2C^{+3} \longrightarrow C^{+4}$ } Ekviv. = 2

Artimą ryšį su ekvivalentingumu turi vadinamasis ekvivalentinis taškas, kuris suprantamas kaip momentas, kada sumaišomi ekvivalentiniai tirpalų kiekiai.

Ekvivalentingumo lygiai kaip ir gram-ekvivalento supratimas suvienodina tūrio analizės apskaičiavimus. Tik nereikia pamiršti, kad tai yra reliatyvūs, nuo atskiros reakcijos pareiną dalykai.

P a k l a i d o s. Atskaitant matavimo inde tirpalo tūrį, visada padaroma tam tikro didumo paklaida. Išreikšta nuošimčiais atskaitymo paklaida esti mažesnė, kai yra matuojamas didesnis tūris. Matuojant 100 ml padaryta paklaida 0,1 ml sudaro 0,1% viso tūrio. Ta pati paklaida vienam litrui sudaro jau tik 0,01%. Tirpalo tūris didinamas skiedžiant tirpalą. Darbas atskaitymo paklaidų atžvilgiu suteiks tikslesnių duomenų, dirbant su praskiestais tirpalais. Tačiau labai praskiestuose tirpaluose sunku pastebėti reakcijos pabaigą. Labai lengvai galima perpilti arba nepripilti reikiamo tirpalo. Iš to atsiranda kitas paklaidų šaltinis. Titravimui ruošiami tirpalai tik tiek praskiedžiami, kad būtų nesunku pastebėti vykstančių reakcijų pabaigą. Alkalimetrijoje ir acidimetrijoje retai vartojami tirpalai, kurių normalingumas yra mažesnis negu 0,05—0,04. Tuo tarpu jodometrijoje dar galima vartoti ir 0,01 normalingumo tirpalus, nes ten vartojamas indikatorius (krakmolas) yra nepaprastai jautrus.

Štandartai. Titravimui vartojami tirpalai paruošiami dažniausiai iš sausų medžiagų, kurių sudėtis tam tikrose sąlygose visiškai atitinka joms skiriamą formulę. Iš kieto natrio hidroksido beveik negalima paruošti tirpalo titravimui, nes jo sudėtis niekados neatitinka NaOH formulės. Jis visada turi daugiau ar mažiau vandens ir CO_2, kurių paprastomis priemonėmis negalima atskirti. Iš gryno natrio karbonato galima paruošti tokį tirpalą.

Natrio karbonatas, laikomas prie 280° iki pastovaus svorio, kiekybiškai nustoja vandens. Jo sudėtis tuomet atitinka Na_2CO_3 formulę. Natrio oksalatas, išdžiovintas prie 120°, atitinka $Na_2C_2O_4$ formulę. Kalio hidro karbonatas, laikytas ore iki pastovaus svorio, turi $KHCO_3$ formulę.

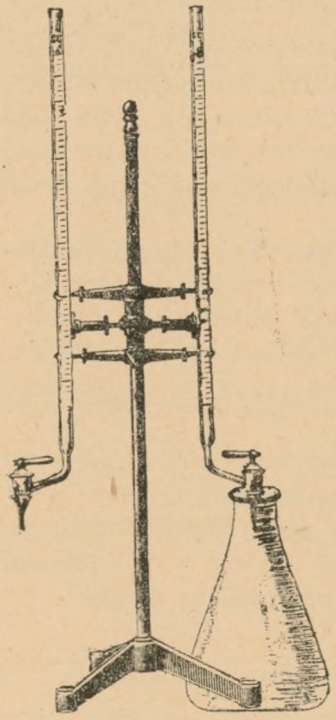
Atsvėrę atitinkamai paruošto natrio karbonato, oksalato ar kalio hidro karbonato tam tikrą kiekį, ištirpinę vandenyje ir praskiedę iki reikiamo tūrio, gausime tiksliai žinomos koncentracijos tirpalą. Tokie tiesiogiai paruošti tirpalai vadinami štandartiniais. Be štandartinių tirpalų, tūrio analizėje tenka vartoti žinomos koncentracijos tirpalus ir tokių medžiagų, kurių tiesiogiai paruošti negalima. Jie paruošiami apytiksliai, ir jų koncentracija tiksliai nustatoma, titruojant štandartiniu tirpalu. Pavyzdžiui, kalio permanganato tirpalo koncentracija nustatoma titruojant štandartiniu oksalato tirpalu. Druskos rūgšties tirpalo koncentracija nustatoma titruojant natrio karbonatu ir t. t. Praktikoje dažniausiai vartojami 0,1 . N, $\frac{1}{2}$. N ir 1 . N štandartiniai tirpalai. Titruojant štandartiniu tirpalu, pasigaminama ištisa titruotų tirpalų eilė. Suprantama, kad blogai paruoštas štandartinis tirpalas duos blogus titruotus tirpalus ir blogus visus jais gaunamus duomenis. Todėl, ruošiant štandartinius tirpalus, neverta gailėtis nei darbo nei dėmesio.

65. Titravimas

Analizuojamoji kieta medžiaga sutrinama agato grūstuvėlyje ir gerai sumaišoma. Susmulkinta medžiaga laikoma sveriamajame stiklelyje arba šlifuotu kamščiu užkimštoje bonkutėje. Atskiram titravimui pasveriama tiek, kad, ištirpinus tą kiekį 100 ml vandens, būtų gautas tirpalas maždaug tokio normalingumo, kaip tas tirpalas, kuriuo norima titruoti. Apytikriai apskaičiuotas medžiagos kiekis pasveriamas stiklinėje ir ištirpinamas vandenyje. Tirpalas

suplaunamas į 100 ml matavimo kolbutę. Pripilama iki žymės vandens ir gerai sumaišoma. Maišoma vartant užkimštą kolbą, kol tirpalas tampa homogeninis. Jei analizuoti tirpalą, tad jis visas arba jo pasverta ar atmatuota dalis taip pat suplaunama į 100 ml matavimo kolbutę ir tokiu pat būdu praskiedžiama iki 100 ml. Analizuojamo tirpalo reikia paimti tiek, kad, jį praskiedus iki 100 ml, būtų gautas tirpalas tokio normalingumo, kaip vartojamas titravimui tirpalas.

Paimama pipete 20—25 ml kolbutėje praskiesto tirpalo ir supilama į 100—150 ml Erlenmeijer'o kolbą. Tam tikslui pipetė įkišama kolbutėn ir burna prisiurbiama tirpalo viršum žymės. Po to laikomas burnoje pipetės galas greitai užspaudžiamas rodomuoju (ne nykščiu) pirštu. Iš pipetės tirpalo perteklius lašinamas, kol apatinė meniško dalis susilygina su žyme. Prie pipetės galo prikibusieji tirpalo likučiai nušluostomi filtruojamu popieriu. Pipetės turinys supilamas kolbon. Pilant, pipetė laikoma vertikaliai. Snapelis laikomas priglaustas prie kolbos šono. Tirpalui ištekėjus, reikia palaukti dar 30 sek ir išimti iš kolbos pipetę.



31 fig.

Biuretė pripilama štandartinio arba titruoto tirpalo ir pritvirtinama stovo laikytuvu vertikaliai taip, kad jos snapelis įeitų kolbon (31 fig.). Prieš pradedant titruoti, patikrinama, ar biuretės apatinis galas yra pilnas tirpalo. Po to užrašomas biuretėje atskaitytas tirpalo tūris ir titruojama. Titruojamas tirpalas laikas nuo laiko maišomas, atsargiai sukant kolbą. Baigus titravimą, atskaitomas biuretėje likęs tirpalo tūris ir užrašomas. Atskaitytų tūrių skirtumas ir yra suvartotas titravimui tirpalo kiekis. Tokia yra maždaug visų tūrio nustatymų darbo eiga.

Nustatymas tik tada laikomas pakankamai tiksliu, jei suvartojama ne mažiau kaip 20 ml tirpalo ir jei lygiagrečiai duomenys

skiriasi ne daugiau kaip 0,05 ml. Tiriamos medžiagos reikia imti tiek, kad tirpalo būtų suvartota ne mažiau kaip 20 ml ir ne daugiau kaip 50 ml (biuretės tūris). Titruojančios medžiagos reikia suvartoti nurodytus kiekius šiais sumetimais. Titravimo griežtumas laikomas 0,05 ml. Absoliutinė paklaida 20 ml bus:

$$\frac{0,05.100}{20} = 0,25\%.$$

Suprantama, kad mažesniam tūriui bus dar didesnė paklaida. Jei titravimui suvartojama per 50 ml tirpalo, tad vienos pilnos biuretės nebepakanka. Titruojant iš papildytos biuretės, prisideda dar du nauji atskaitymai. Kiekviename atskaityme padaroma tam tikra paklaida, tuo būdu vietoje dviejų atskaitymo paklaidų padaromos keturios paklaidos. Tatai sumažina nustatymo griežtumą ir tuo pačiu duomenų tikslumą.

66. Duomenų apskaičiavimas

Tirpalų ekvivalentingumas. Tam tikram medžiagos kiekiui nutitruoti reikia suvartoti tam tikras žinomo normalingumo tirpalo tūris. Tegul medžiagos kiekį A nutitruoja V ml viennormalinio tirpalo. Suprantama, kad tam pačiam kiekiui nutitruoti reikės 2 V ml $^1/_2$ N arba $\frac{V}{2}$ ml 2N tirpalo. Skiedžiant tirpalą, normalingumas kinta atvirkščiai proporcingai tūriui. Taip reikia suprasti tirpalų ekvivalentingumą. Jei titravimui suvartojama V_1 ml tirpalo N_1 normalingumo, tai N_2 normalingumo tirpalo reikėtų suvartoti V_2, N_3 normalingumą atitiks V_3 tūris ir t. t. Turėdami galvoje tirpalų ekvivalentingumo supratimą, galime parašyti:

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{V_2}{V_1} \text{ ir } \frac{N_1}{N_3} = \frac{V_3}{V_1} \text{ arba}$$

$$N_1 . V_1 = N_2 . V_2;$$

$$N_1 . V_1 = N_3 . V_3;$$

$$N_1 . V_1 = N_2 . V_2 = N_3 . V_3 = \ldots\ldots = K.$$

Vadinasi, titruojant tą patį medžiagos kiekį, tirpalo normalingumo ir jo suvartoto tūrio sandauga yra pastovus dydis. Tuo principu remiasi visi tūrio analizės apskaičiavimai. Praktiška šio principo

reikšmė yra ta, kad bet kokio normalingumo suvartotas tirpalo kiekis lengva perskaičiuoti į kitokio normalingumo tūrį. Dažniausiai tenka įvairaus normalingumo tirpalų tūrius perskaičiuoti į viennormalinį tirpalą nes:

$$N \cdot V = 1 \cdot V_1 = V_1.$$

Iš to aišku, kad tirpalo tūrio ir jo normalingumo sandauga yra lygi viennormalinio tirpalo tūriui. Viennormalinio tirpalo litre yra vienas gram-ekvivalentas medžiagos, o viename ml bus medžiagos $\frac{\text{gr. ekv.}}{1000}$ gramų.

Pavyzdys 1. Analizuojamas N normalingumo tirpalas praskiestas matavimo kolbutėje iki A ml. Titravimui paimta B ml. Standartinio tirpalo normalingumas N_1 ir jo suvartota V_1 ml. Reikia apskaičiuoti analizuojamo tirpalo tūrį (X_1). Standartinio tirpalo tūris (X_2), reikalingas nutitruoti visam analizuojamam tirpalui, surandamas iš proporcijos:

$$X_2 : V_1 = A : B;$$

$$X_2 = \frac{V_1 \cdot A}{B} \text{ ml.}$$

Ieškomas tūris (X_1) apskaičiuojamas iš lygybės:

$$X_1 \cdot N = X_2 \cdot N_1 \quad \text{arba}$$

$$X_1 \cdot N = \frac{V_1 \cdot A}{B} \cdot N_1;$$

$$X_1 = \frac{V_1 \cdot A \cdot N_1}{B \cdot N} \text{ ml.}$$

Pavyzdys 2. Analizuojamo tirpalo V_2 ml praskiesti matavimo kolbutėje iki A_1 ml. Titravimui paimta B_1 ml. Standartinio tirpalo normalingumas N_2 ir jo suvartota V_3 ml. Reikia apskaičiuoti nepraskiesto analizuojamo tirpalo normalingumą (X_3). Praskiesto tirpalo normalingumas (X_4) surandamas iš lygybės:

$$X_4 \cdot B_1 = N_2 \cdot V_3;$$

$$X_4 = \frac{N_2 \cdot V_3}{B_1}.$$

Ieškomas nepraskiesto tirpalo normalingumas (X_3) surandamas iš lygybės:

$$X_3 \cdot V_2 = X_4 \cdot A_1 \quad \text{arba}$$

$$X_3 \cdot V_2 = \frac{N_2 \cdot V_3 \cdot A_1}{B_1};$$

$$X_3 = \frac{N_2 \cdot V_3 \cdot A_1}{V_2 \cdot B_1}.$$

Pavyzdys 3. Analizuojamos medžiagos pasverta a gr. Jos tirpalas praskiestas matavimo kolbutėje iki V_4 ml. Titravimui imta V_5 ml praskiesto tirpalo. Titruojamos medžiagos gram-ekvivalentas C gr. Štandartinio tirpalo normalingumas N_3 ir jo suvartotas tūris V_6 ml. Reikia apskaičiuoti medžiagos kiekį nuošimčiais (X_5). Štandartinio tirpalo kiekis (V_7), reikalingas nutitruoti visai medžiagai, surandamas iš proporcijos:

$$V_7 : V_6 = V_4 : V_5;$$

$$V_7 = \frac{V_4 \cdot V_6}{V_5} \text{ ml } (N_3 \text{ normalingumo}).$$

Viennormalinio tirpalo būtų:

$$V_7 \cdot N_3 \text{ ml arba } \frac{V_4 \cdot V_6 \cdot N_3}{V_5} \text{ ml.}$$

Viennormalinio tirpalo vienas ml nutitruoja $\frac{C}{1000}$ gr medžiagos.

Visos nutitruotos medžiagos kiekis būtų:

$$\frac{C}{1000} \cdot \frac{V_4 \cdot V_6 \cdot N_3}{V_5} \text{ gr.}$$

Šį kiekį apskaičiuojame nuošimčiais iš proporcijos:

$$X_5 : 100 = \frac{C \cdot V_4 \cdot V_6 \cdot N_3}{1000 \cdot V_5} : a;$$

$$X_5 = \frac{100 \cdot C \cdot V_4 \cdot V_6 \cdot N_3}{1000 \cdot V_5 \cdot a} \%.$$

VI SKYRIUS

NEUTRALINIMO METODAI

(Alkalimetrija ir acidimetrija)

67. Vandenilio ionų koncentracija ir P_H

Neutralinimo metodais nustatomos rūgštys ir šarmai. Iš to ir kilęs alkalimetrijos ir acidimetrijos pavadinimas. Visiems šio metodo nustatymams bendra reakcija:

$$H^+ + OH^- = H_2O.$$

Reakcija rodo, kad neutralinimo metoduose turima reikalo su vandenilio ir hidroksilo ionais. Suminėtų ionų koncentracija tirpaluose pareina nuo ištirpusių elektrolitų (rūgščių, šarmų ir druskų) prigimties. Vienokia ar kitokia elektrolitų prigimtis pasireiškia nevienodu disociacijos ir hidrolizės laipsniu. Todėl disociacijos ir hidrolizės reiškiniai yra svarbūs neutralinimo metodams.

Reakcijos pabaigai pažinti vartojami indikatoriai, kurie, keisdami spalvą, parodo rūgšties arba šarmo perteklių tirpale. Štandartiniam tirpalui paruošti vartojamas dažniausiai natrio karbonatas, nes lengva jį gauti gryną.

Visuose vandeniniuose tirpaluose, be ištirpusios medžiagos, yra dar ir palaidų vandenilio — H^+ ir hidroksilo — OH^- ionų:

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-.$$

Jų kiekį, tiksliau sakant, koncentraciją, nusako masių veikimo dėsnis:

$$\frac{[H^+].[OH^-]}{[H_2O]} = K \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

$[H^+]$ ir $[OH^-]$ reiškia koncentraciją, išreikštą gram-ionais,

o $[H_2O]$ gram-moliais litre. Dėl nežymios vandens disociacijos $[H_2O]$ dydį galima laikyti pastoviu. Jis yra lygus $\frac{1000}{18}$. Sujungę jį su konstanta K, gauname:

$$[H^+] . [OH^-] = K_w \quad \ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

Paskutinioji lygtis suprantama taip: vandenilio ir hidroksilo ionų koncentracijų sandauga (pastovioje temperatūroje) yra pastovus dydis. Šis dydis nustatytas empiriškai; prie 20^0 jis yra lygus 10^{-14}. Neutraliuose tirpaluose:

$$[H^+] = [OH^-].$$

Tuomet iš (2) lygties gauname:

$$[H^+] . [H^+] = [OH^-] . [OH^-] = 10^{-14};$$

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}.$$

Vadinasi, neutraliame tirpale tiek vandenilio, tiek hidroksilo ionų koncentracija lygi 10^{-7}. Jei į neutralų tirpalą arba į gryną vandenį pridedama rūgšties, tad vandenilio ionų koncentracija — $[H^+]$ padidėja. Dėl tos priežasties turi sumažėti hidroksilo ionų koncentracija — $[H^+]$, nes jų sandauga turi likti pastovi. Didesnė vandenilio ionų koncentracija negu 10^{-7} yra rūgštaus tirpalo požymis. Tatai žymima taip:

rūgščiame tirpale— $[H^+] > 10^{-7} > [OH^-]$,

neutraliame „ — $[H^+] = 10^{-7} = [OH^-]$,

šarminiame „ — $[H^+] < 10^{-7} < [OH^-]$.

Kadangi apskaičiuojant nepatogu operuoti neigiamais laipsniais, tai Sörensen'ui pasiūlius, dabar susitarta vietoje vandenilio ionų koncentracijos vartoti dydis P_H. Jisai suprantamas kaip neigiamas vandenilio ionų koncentracijos logaritmas:

$$P_H = -\log [H^+].$$

Neutraliame tirpale turime:

$$[H^+] = 10^{-7}, \text{ tai } P_H = 7.$$

Visiškai disocijuotos $\frac{N}{10}$ rūgšties tirpale turime:

$$[H^+] = 10^{-1}; \; P_H = 1.$$

$\frac{N}{100}$ tokios rūgšties tirpale:

$$[H^+] = 10^{-2};\ P_H = 2.$$

$\frac{N}{1000}$ rūgšties tirpale:

$$[H^+] = 10^{-3};\ P_H = 3 \text{ ir t. t}$$

Visiškai disocijuotų šarmų $\frac{N}{10}$ tirpalas turi:

$$[OH^-] = 10^{-1};\ [H^+] = 10^{-14} - 10^{-1} = 10^{-13};\ P_H = 13.$$

$\frac{N}{100}$ šarmų tirpalas turi:

$$[OH^-] = 10^{-2};\ [H^+] = 10^{-12};\ P_H = 12.$$

Iš to matyti, kad:

$$P_H + P_{OH} = 14 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

$$P_{OH} = 14 - P_H;$$

$$P_H = 14 - P_{OH};$$

Vandinasi, P_H reikšmė apibūdina tiek rūgščius, tiek šarminius tirpalus. Vandenilio ionų koncentracija perskaičiuojama į P_H iš lygties:

$$P_H = -\log [H^+].$$

Sakysime, duota $[H^+] = 0{,}00327$; reikia rasti P_H. Iš lygties turime:

$$P_H = -\log [H^+] = -\log 0{,}00327 = -\log 3{,}27.10^{-3} = -(0{,}515 - 3) = 2{,}485.$$

Ir atvirkščiai, turėdami P_H, galime surasti $[H^+]$.

68. $[H^+]$ ir P_H apskaičiavimas prask. tirpaluose

Rūgštys ir šarmai skiriami į stiprius ir silpnus. Stipriomis rūgštimis ir šarmais laikomi tie, kurie praskiestuose vandens tirpaluose praktiškai visiškai suskyla į ionus. Taip būna su halogenų vandeniliais, azoto rūgštimi, perchloro rūgštimi, šarminių ir žemės šarminių metalų hidroksidais ir t.t. Stiprių rūgščių ir šarmų prask. tirpaluose $[H^+]$ ir P_H apskaičiuojami taip, kaip apibūdinant P_H reikšmę aprašyta. Tos reikšmės pareina čia praktiškai nuo koncentracijos. Silpnų rūgščių ir šarmų tirpaluose P_H ir $[H^+]$ taip paprastai apskaičiuoti negalima, nes tie dydžiai pareina ne tik nuo koncentracijos, bet ir nuo disociacijos konstantos.

Silpna vienbazinė rūgštis. Silpnos rūgšties disociaciją išreiškia lygtys:

$$HA \rightleftarrows H^+ + A^- \text{ ir } K = \frac{[H^+].[A^-]}{[HA]} \quad \ldots\ldots (1)$$

K yra rūgšties disociacijos konstanta, [HA] nedisocijuotos rūgšties koncentracija. Grynos rūgšties tirpale:

$$[H^+] = [A^-]$$

Iš (1) lygties turėsime: $[H^+] = \sqrt{K.\,[HA]}$ . . . . . (2)

Visos rūgšties koncentraciją prilyginę C, turėsime:

$$[HA] = C - [H^+] \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (3)$$

Vandenilio ionų koncentracija — $[H^+]$, palyginus su C, dėl mažo silpnų rūgščių disociacijos laipsnio, bus labai mažas dydis. Todėl praktiškai:

$$[HA] = C.$$

Tuomet iš (2) lygties turėsime:

$$[H^+] = \sqrt{K.\,C} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (4)$$

$$P_H = \frac{1}{2} P_r - \frac{1}{2} \log C. \quad \ldots\ldots\ldots (5)$$

Pr pažymėta disociacijos konstantos neigiamas logaritmas:

$$P_r = -\log. K.$$

Žinant silpnos rūgšties disociacijos konstantą ir koncentraciją, galima apskaičiuoti $[H^+]$ ir P_H.

Pavyzdžiui, $\frac{N}{10}$ acto rūgščiai: C = 0,1; $K = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$; $P_r = 4{,}75$.

Iš (4) lygties turime:

$$[H^+] = \sqrt{1{,}8.\ 10^{-5}.\ 0{,}1} = 1{,}34.\ 10^{-3}.$$

Iš (5) lygties:

$$P_H = {}^1/_2 \cdot 4{,}75 - {}^1/_2 \log 10^{-1} = 2{,}875.$$

Šiam atvejui $[H^+]$ sudaro tik 1,3% C. Jei $[H^+]$ sudaro per 5% rūgšties koncentracijos, tad (4) lygtis praktiškai nebegalioja.

Daugiabazės rūgštys. Daugiabazės rūgštys, ištirpusios vandenyje, disocijuoja palaipsniui. Kiekvienam laipsniui yra charakteringa disociacijos konstanta. Pirmoji disociacijos konstan-

ta (atskylant pirmajam vandeniliui) visumet būna didesnė už antrąją, antroji už trečiąją, pavyzdžiui, orto fosforo rūgščiai:

$$H_3PO_4 \rightleftarrows H^+ + H_2PO_4^- ; K_1 = \frac{[H^+].\ [H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]};$$

$$H_2PO_4^- \rightleftarrows H^+ + HPO_4^{--} ; K_2 = \frac{[H^+].\ [HPO_4^{--}]}{[H_2PO_4^-]};$$

$$HPO_4^{--} \rightleftarrows H^+ + PO_4^{---} ; K_3 = \frac{[H^+]\ .\ [PO_4^{---}]}{[HPO_4^{--}]};$$

$$K_1 > K_2 > K_3.$$

Daugiabazių rugščių tirpaluose dažniausiai viską nusveria pirmoji disociacijos konstanta (pirmasis vandenilis), nes esti žymiai didesnė už antrąją ir trečiąją. Jei disociacijos konstantos labai skiriasi, tad vandenilio ionų koncentracija apskaičiuojama kaip vienbazinei rūgščiai (apytikriai).

Dvibazinės rūgšties tirpalui galima apskaičiuoti $[H^+]$ koncentraciją iš lygties, išvedamos samprotavimais, panašiais į aukščiau aprašytus:

$$[H^+]^3 + [H^+]^2 K - [H^+]\ (K_1C - K_2C) = 2K_1K_2C.$$

Šarmai. Visa, kas pasakyta apie rūgštis, tinka ir šarmams, tik lygtyje, $[H^+]$ vietoje, reikia įstatyti $[OH^-]$. Apskaičiavus $OH^-]$, iš 67 psk. (2) lygties, surandama vandenilio ionų koncentracija.

Druskos. Druskos (BA), ištirpusios vandenyje, esti suskilusios į ionus:

$$BA \rightleftarrows B^+ + A^-.$$

Vanduo reaguoja su ištirpusios druskos ionais ir gamina palaidas rūgštis ir šarmus:

$$B^+ + H.OH \rightleftarrows BOH + H^+ \quad \ldots\ldots\ldots \quad (6)$$
$$A^- + H.OH \rightleftarrows HA + OH^- \quad \ldots\ldots\ldots \quad (7)$$

Į stiprių rūgščių ir stiprių šarmų druskų hidrolizę galima praktiškai nekreipti dėmesio, nes pagal (6) ir (7) lygtį atsiradusieji BOH ir HA praskiestuose tirpaluose yra visiškai disocijuoti. Tuomet (6) ir (7) reakcijos taip atrodys:

$$B^+ + HOH \rightleftarrows B^+ + OH^- + H^+ = B^+ + H_2O;$$
$$A^- + HOH \rightleftarrows A^- + H^+ + OH^- = A^- + H_2O.$$

Lygtys nustoja prasmės. Tai reiškia, kad hidrolizė nevyksta ir tirpalas rodo neutralią reakciją:

$$[H^+] = [OH^-].$$

Stiprios rūgšties ir silpno šarmo druska bus stipriai hidrolizuota, nes (7) lygtį šiuo atveju tenka taip parašyti:

$$A^- + H_2O \rightleftarrows H^+ + A^- + OH^- = A^- + H_2O.$$

Kitaip sakant, (7) lygtis neturi reikšmės, o iš (6) lygties matyti, kad tirpale vyraus vandenilio ionai ir, aišku, tirpalas turės rūgščią reakciją. Silpnos rūgšties ir stipraus šarmo druskai (6) lygtis neturės reikšmės, bet galios (7), ir tirpalas bus šarminis.

Silpnos rūgšties ir silpno šarmo druskai galioja abi lygtys. Tirpale bus ir palaido šarmo (6) ir palaidos rūgšties (7) ir taip pat vandenilio ir hidroksilo ionų. Tirpalas rodys neutralią reakciją, nes H^+ ir OH^- gaunami po lygiai.

Pavyzdžiu paimsime stiprios rūgšties ir silpno šarmo druską. Iš (9) lygties turėsime:

$$\frac{[BOH] \cdot [H^+]}{[B^+]} = K \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (8)$$

H_2O koncentracija yra praktiškai pastovi ir ji sujungiama su konstanta. K yra hidrolizės konstanta. Silpnas BOH šarmas disocijuoja taip:

$$BOH \rightleftarrows B^+ + OH^- ; \; K_b = \frac{[B^+] \cdot [OH^-]}{[BOH]} \quad \ldots\ldots \quad (9)$$

K_b yra šarmo disociacijos konstanta. Iš vandens dosociacijos reakcijos (67 psk.) turime:

$$[H^+] \cdot [OH^-] = K_w \text{ arba}$$

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (10)$$

Įstatę $[H^+]$ reikšmę į (8) lygtį, turėsime:

$$K = \frac{[BOH]}{[B^+] \cdot [OH^-]} \cdot K_w \quad \ldots\ldots\ldots \quad (11)$$

Sudauginę (9) ir (11) lygtis, turėsimė:

$$K \cdot K_b = K_w ; K = \frac{K_w}{K_b} ;$$

$$\frac{K_w}{K_b} = \frac{[BOH] \cdot [H^+]}{[B^+]} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (12)$$

Jei hidrolizės laipsnis yra nemažas ir tirpalo reakcija stipriai rūgšti, tad $[OH^-]$ bus labai mažas dydis, palyginant su $[H^+]$. Tai reiškia, kad hidrolizės metu gautas silpnas BOH šarmas tirpale bus praktiškai nedisocijuotas. Tuomet iš (6) lygties turėsime:

$$[H^+] = BOH \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (13)$$

Vandenilio ionų ir šarmų molekulių gaunama po lygiai. Ištirpusi druska yra stipriai disocijuota, todėl $[B^+]$ bus artimas druskos koncentracijai C:

$$[B^+] = C \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (14)$$

Viena druskos BA molekulė atskelia vieną B joną. Įstatę į (12) lygtį (13) ir (14) lygčių [BOH] ir $[B^+]$ reikšmes, turėsimė:

$$\frac{K_w}{K_b} = \frac{[H^+]^2}{C}\ ;\ [H^+] = \sqrt{\frac{K_w}{K_b} \cdot C} \quad \ldots\ldots \quad (15)$$

Paėmę neigiamus logaritmus, gausime:

$$-\log [H^+] = -\frac{1}{2}\log K_w - \frac{1}{2}\log K_b^{-1} - \frac{1}{2}\log C.$$

$K_w = 10^{-14}$; $-\log K_b$ prilyginę P_b, turėsime:

$$P_H = 7 - \frac{1}{2} P_b - \frac{1}{2}\log C \quad \ldots\ldots \quad (16)$$

P_b yra neigiamas šarmo disociacijos konstantos logaritmas. Tokiu pat būdu išvedamos stipraus šarmo ir silpnos rūgšties druskai šios lygtys:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_r}{C}} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (17)$$

$$P_H = 7 + \frac{1}{2} P_r + \frac{1}{2}\log. C \quad \ldots\ldots \quad (18)$$

K_r yra rūgšties disociacijos konstanta, o C — druskos koncentracija. P_r yra neigiamas rūgšties disociacijos konstantos logaritmas:

$$P_r = -\log K_r .$$

(16) ir (18) lygtys įgalina apskaičiuoti P_H druskų tirpaluose, kai yra žinomos atitinkamų silpnų šarmų arba rūgščių disociacijos konstantos arba jų neigiami logaritmai ir druskos koncentracija.

Pavyzdžiui, apskaičiuojame $[H^+]$ ir P_H 1 . N amonio chlorido tirpale:

$$C = 1\ ;\ K_b = 1{,}8.10^{-5};\ P_b = 4{,}75;$$
$$P_H = 7 - 2{,}375 = 4{,}625 \text{ ir } [H^+] = 2{,}37.10^{-5}$$

Silpnų rūgščių ir šarmų disociacijos konstantos

Rūgštis	K_r	$P_r = -\log K_r$
Acto	$1{,}86.10^{-5}$	4,73
Arsenitinė	6.10^{-10}	9,22
Anglies (H_2CO_3) 1. laipsnis . . .	3.10^{-7}	6,52
Anglies (H_2CO_3) 2. laipsnis . . .	6.10^{-11}	10,22
Benzoinė	$6{,}86.10^{-5}$	4,16
Boro	6.10^{-10}	9,22
Ciano vandenilio	7.10^{-10}	9,14
Gintarinė 1. laipsnis . . .	$6{,}5.10^{-5}$	4,18
Gintarinė 2. laipsnis . . .	$5{,}9.10^{-6}$	5,23
Fenolas	$1{,}3.10^{-10}$	9,89
Fosforo 1. laipsnis . . .	$1{,}1.10^{-2}$	1,96
Fosforo 2. laipsnis . . .	2.10^{-7}	6,7
Fosforo 3. laipsnis . . .	$3{,}6.10^{-13}$	12,44
Nitritinė	$4\ 10^{-4}$	3,4
Oksalo 1. laipsnis . . .	$3{,}8.10^{-2}$	1,42
Oksalo 2. laipsnis . . .	$3{,}5.10^{-5}$	4,46
Pieno	$1{,}5.10^{-4}$	3,82
Pikrino	$1{,}6.10^{-1}$	0,80
Salicilio	$1{,}06.10^{-3}$	2,97
Sieros 2 laipsnis	3.10^{-2}	1,52
Sieros vandenilio 1. laipsnis . . .	$5{,}7.10^{-8}$	7,24
Sieros vandenilio 2. laipsnis . . .	$1{,}2.10^{-15}$	14,92
Sulfitinė 1. laipsnis . . .	$1{,}7.10^{-2}$	1,77
Sulfitinė 2. laipsnis . .	$1{,}0.10^{-7}$	7,00
Sulfanilinė	$6{,}3.10^{-4}$	3,20
Vynuogių 1. laipsnis . . .	$9{,}7.10^{-4}$	3,01
Vynuogių 2. laipsnis . . .	9.10^{-5}	4,05

Šarmas	K_b	$P_b = -\log K_b$
Amonio hidroksidas	$1{,}75.10^{-5}$	4,76
Anilinas	$4{,}6\ .10^{-10}$	9,34
Hidrazinas	3.10^{-6}	5,52
Pyridinas	$1{,}25.10^{-9}$	8,90

8 lentelė

69. Indikatoriai

Kiekvieno titravimo tikslas yra surasti žinomo tirpalo tūrį, ekvivalentinį analizuojamam tirpalui. Kadangi titravimas yra pilimas žinomos koncentracijos tirpalo į nežinomos koncentracijos

tirpalą arba priešingai, tai titravimo metu svarbiausias dalykas kokiu nors būdu pastebėti tą momentą, kuriame titruojamoji medžiaga kaip tik visiškai sureaguoja. Reakcijos pabaigą čia reikia suprasti kaip ekvivalentinį tašką, t. y. momentas, kada sumaišomi lygūs šarmų ir rūgščių ekvivalentų kiekiai.

Alkalimetrijoje ir acidimetrijoje titruojant, reaguoja bespalviai H^+ ir OH^- ionai, pagamindami taip pat bespalvį H_2O, todėl tiesiogiai ekvivalentinio taško negalima pastebėti.

Titravimo metu tirpale kinta vandenilio ionų koncentracija ir ją atitinkantis P_H, todėl matuojant $[H^+]$ galima susekti ir ekvivalentinį tašką (potenciometrinis titravimas). Keičiasi ir tirpalo laidumas elektrai, kurį matuojant taip pat susekamas ekvivalentinis taškas (konduktometrinis titravimas). Praktiškai dažniausiai dirbama su spalvotais indikatoriais, kurie pakeičia savo spalvą tam tikruose P_H reikšmės intervaluose.

Indikatoriai yra spalvotos organinės medžiagos arba organiniai dažai. Alkalimetrijoje ir acidimetrijoje indikatoriumi galima vartoti visas tas medžiagas, kurios prie tam tikros vandenilio ionų koncentracijos (arba P_H) pakeičia spalvą. Praktiškam indikatorių vartojimui ir jų pasirinkimui turi didelės reikšmės tirpalo P_H kitimas titravimo metu ir ypač jo didumas ekvivalentiniame taške. Pareinamai nuo titruojamų rūgščių ir šarmų prigimties, ekvivalentinis taškas gali būti rūgščioje ($P_H < 7$), neutralioje ($P_H = 7$) ir šarminėje ($P_H > 7$) srityje. Todėl vieno kurio indikatoriaus alkalimetrijoje ir acidimetrijoje nepakanka, bet kiekvienu atveju turi būti parenkamas tam tikras indikatorius. Pasirenkant reikia kreipti dėmesį į titruojamos rūgšties ir šarmo prigimtį, jų koncentraciją ir indikatoriaus savybę viename ar kitame P_H intervale keisti spalvą. Iš daugybės žinomų indikatorių tik nedaugelis jų tėra vartojami. Galima sakyti, kad titravmiui praktiškai beveik pakanka dviejų indikatorių: metiloranžo ir fenolftaleino. Tiedu indikatoriai dažniausiai ir vartojami. 9-je lentelėje pateikti labiau žinomi indikatoriai.

Indikatorių spalvos pasikeitimo priežastims išaiškinti yra sukurtos dvi teorijos. Viena jų (senesnė) spalvos keitimąsi aiškina, kaip indikatoriaus elektrolitinės disociacijos padarinį. Ši teorija sako, kad indikatoriaus nedisocijuota molekulė yra vienos spalvos, o jos ionai kitos. Pagal šią teoriją indikatoriai skirstomi į rūgštinius ir į šarminius. Indikatoriumi negali būti stipri rūgštis arba stiprus šarmas. Stiprios rūgštys ir šarmai, lygiai kaip ir jų

druskos, vandens tirpale yra disocijuoti į ionus. Indikatorių tirpalai būtų nudažyti ionų spalva ir neutralinant nerodytų spalvos pasikeitimo. Silpna rūgštis tirpale didžiąja savo dalimi būna ne ionų, bet nedisocijuotų molekulių pavidale. Disociacija įvyksta ir ionų (anionų) atsiranda tik suneutralinus rūgštį šarmais, nes ir silpnų rūgščių druskos (dažniausiai) yra stipriai disocijuotos. Todėl, neutralinant indikatorių — silpną rūgštį, atsiranda spalvos pasikeitimas, nes atsiranda kita spalva nudažytų ionų (anionų).

Indikatoriai

INDIKATORIUS	Spalva		Spalva pasikeičia P_H intervale	Reikalingas 10 ml titruojamo tirpalo indikatoriaus kiekis
	rūgšč. tirpale	šarm. tirpale		
B-Dinitro fenolas	bespalvis	geltonas	2,4 — 4,0	1 — 2 lašai 0,1 % (50 % alkohol.)
Kongo popieris .	mėlynas	raudonas	2,5 — 4,0	
Metiloranžas . . .	raudonas	geltonas	3,1 — 4,0	1 lašas 0,1 % (vandenyje)
Natrio alizarinatas	geltonas	violetinis	3,7 — 5,2	1 lašas 0,1 % (vandenyje)
Metilo rauda (Methylrot)	raudonas	geltonas	4,4 — 6,2	1 lašai 0,2 % (90 % alkohol.)
Lakmoidas . . .	raudonas	mėlynas	4,4 — 6,6	1 lašas 0,5 % (90 % alkohol.)
Lakmuso popieris	raudonas	„	6,0 — 8,0	
p-Nitrofenolas . .	bespalvis	geltonas	5,0 — 7,0	1 — 5 lašai 0,1 % (vandenyje)
Rozolinė rūgštis .	geltona	raudona	6,8 — 8,0	1 lašas 0,1 % (90 % alkohol.)
Kurkumo popieris	geltonas	raudonai-rudas	7,5 — 9,5	
Fenolftaleinas . .	bespalvis	raudonas	8,0 — 10,0	1 — 5 lašai 0,1 % (70 % alkohol.)
Timolftaleinas . .	bespalvis	mėlynas	9,4 — 10,6	1 lašas 0,1 % (90 % alkohol.)
Alizarino gelta (Alizarin gelb)	geltona	violetinis	10,0 — 12,0	1 lašas 0,1 % (vandenyje)
Nitraminas . . .	bespalvis	oranž.-rudas	11,0 — 13,0	1 — 2 lašai 0,1 % (70 % alkohol.)

9 lentelė

Tegu rūgštinės prigimties indikatorius turi sudėtį — HA, kur A yra indikatoriaus anionas ir H vandenilis. Toks indikatorius vandeniniame tirpale disocijuoja pagal schemą:

$$H.A \rightleftarrows H^+ + A^-.$$

Manykme, kad nedisocijuota molekulė yra raudonos spalvos, o anionas — A^- geltonas. Indikatoriaus tirpalas turės pereinamą oranžinę spalvą, nes jame bus ir HA raudonų molekulių ir A^- geltonų ionų. Dedant į tokį tirpalą stiprios rūgšties, didėja vandenilio ionų koncentracija $[H^+]$ ir atitinkamai turi sumažėti indikatoriaus anionų koncentracija — $[A^-]$, nes disociacijos reakcija vyksta atgal ir indikatoriaus ionai susijungia ir sudaro nedisocijuotas molekules. Vadinasi, geltona tirpalo spalva (aniono A^-) turi išnykti ir užleisti vietą raudonai nedisocijuotų molekulių spalvai. Toksai indikatorius rūgščiame tirpale bus randonos spalvos. Jei į indikatoriaus tirpalą bus dedama stiprių šarmų, tad indikatorius, kaip rūgštis, jungsis su dedamais šarmais ir gamins indikatoriaus druską:

$$HA + NaOH = NaA + H_2O.$$

Pasigaminusi NaA druska disocijuos į ionus:

$$NaA = Na^+ + A^-.$$

Tuo būdu tirpale vyraus geltoni A^- ionai, ir tirpalas bus geltonos spalvos. Panašiai samprotaujant, paaiškinamas visų indikatorių (šarminių ir rūgštinių) spalvos pasikeitimas.

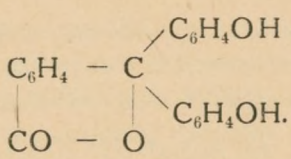
Antroji (vėlesnė) indikatorių teorija nebedaro skirtumo tarp rūgštinių ir šarminių indikatorių. Spalvos keitimasis aiškinamas indikatoriaus persigrupavimu, kurio metu susidaro vienos ar kitos spalvos chinoidinės grupės arba ir dažai. Taip, pav., metiloranžui rūgščiame tirpale priskiriama formulė:

$$O = SO_2 . C_6H_4 . NH . N = C_6H_4 = N(CH_3)_2.$$

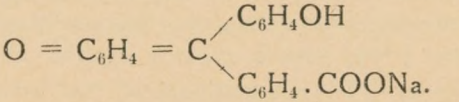
Čia raudonos spalvos chinoidinė grupė yra $= C_6H_4 =$.
Tas pats indikatorius šarminiame tirpale persigrupuoja į geltonos spalvos dažus:

$$NaOSO_2 . C_6H_4N = N . C_6H_4N(CH_3)_2 . HOH.$$

Čia grupė — N = N — chromoforine ir — OSO_2 auksochrominė. Fenolftaleinas rūgščiame tirpale yra bespalvis:



Šarminiame tirpale persigrupuoja į raudoną junginį su chinoidine $= C_6H_4 =$ grupe:



Panašiai aiškinami ir kitų indikatorių spalvos pasikeitimai.

Budinga, kad abi teorijos indikatorių spalvos pasikeitimą aiškina, kaip vandenilio jonų koncentracijos (P_H) pasikeitimo padarinį. Tūrio analizėje paprastai nesigilinama į indikatorių prigimties ir jų struktūros nagrinėjimus, bet stengiamasi jie pažinti tik tiek, kad galima būtų sėkmingai juos vartoti titravimo reikalams. Indikatoriaus vartojimas ir jo pasirinkimas pareina nuo P_H intervalo, kuriame vyksta indikatoriaus spalvos pasikeitimas, ir nuo titruojamų rūgšties ir šarmo stiprumo. Rūgščių ir šarmų stiprumas yra matuojamas jų disociacijos laipsniu, todėl titruojamų medžiagų disociacijos laipsnis, pasirenkant indikatorių, turi lemiamos reikšmės.

70. Indikatoriaus pasirinkimas

Turėdami tirpale tam tikrą rūgšties gram-ekvivalentų kiekį ir pridėję tiek pat šarmų gram-ekvivalentų, nutitruosime visą rūgštį. Indikatoriui statomas reikalavimas parodyti tą, vadinamąjį ekvivalentinį tašką, kuriame buvusios rūgšties ir pridėtų šarmų gram-ekvivalentų kiekiai susilygina. Kiekvienam titravimui galima pasirinkti indikatorių, žinant ekvivalentinio taško P_H ir indikatoriaus spalvos pasikeitimo P_H intervalą. Tinkamiausias titravimui indikatorius bus tas, kurio spalvos pasikeitimo intervalo vidurinė reikšmė sutampa su ekvivalentinio taško P_H reikšme. Ekvivalentinio taško P_H pareina nuo įvykusios titravimo metu druskos hidrolizės, kitaip tariant, nuo titruojamos rūgšties ir šarmo stiprumo. Tatai galima apskaičiuoti, kaip yra aprašyta 68 psk., apskaičiuojant $[H^+]$ ir P_H. Pareinamai nuo rūgščių ir šarmų stiprumo, gauname kelis indikatoriaus pasirinkimo atvejus.

S t i p r i r ū g š t i s — s t i p r u s š a r m a s. Titravimui paimsime 1 . N druskos rūgšties vieną gram-ekvivalentą ir titruosime

natrio šarmais. Suprantama, kad pridėjus vieną gram-ekvivalentą šarmų, pasieksime ekvivalentinį tašką, kitaip tariant, nutitruosime visą rūgštį. Titravimo reakcija išreiškiama lygtimi:

$$H^+ + Cl^- + Na^+ + OH^- = Na^+ + Cl^- + H_2O \text{ arba}$$

$$H^+ + OH^- = H_2O.$$

Nutitravus rūgštį, tirpale lieka tik natrio ir chloro ionai, kurie neturi įtakos P_H reikšmei. Todėl:

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ ir } P_H = 7.$$

Ekvivalentinis taškas sutampa su neutraliu tašku.

Žemiau nurodytiems apskaičiavimams suprastinti prileisime, kad tirpiniai visiškai disocijuoti, tirpalo tūris titravimo metu nesikeičia ir H_2CO_3 (oro CO_2) veikimas eliminuotas. 1 . N rūgšties tirpalo litre bus 1 gram-ionas vandenilio:

$$[H^+] = 1 = 10^0; P_H = 0 \text{ (praktiškai).}$$

Pridėjus 90% reikalingų neutralinimui šarmų, rūgšties koncentracija, su ja ir vandenilio ionų koncentracija, sumažės iki $\frac{1}{10}$ dalies, tuomet:

$$[H^+] = \frac{1}{10} = 10^{-1}; P_H = 1.$$

Pridėjus 99% šarmų:

$$[H^+] = \frac{1}{100} = 10^{-2}; P_H = 2.$$

Pridėjus 99,9% šarmų:

$$[H^+] = \frac{1}{1000} = 10^{-3}; P_H = 3.$$

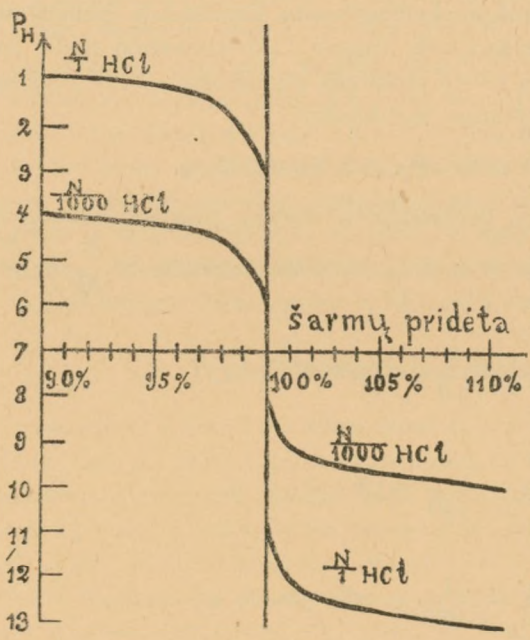
Dabar užteks vieno-dviejų šarmų tirpalo lašų, kad būtų peržengtas ekvivalentinis taškas, kuriame $P_H = 7$. Pridėjus 100,1% šarmų, tirpalas taps $\frac{N}{1000}$ OH^- atžvilgiu:

$$[OH^-] = \frac{1}{1000} = 10^{-3}; [H^+] = 10^{-14} - 10^{-3} = 10^{-11}; P_H = 11.$$

Tokių būdu dėl paskutiniųjų vieno-dviejų šarmų tirpalo lašų P_H reikšmė pašoko nuo 3 iki 11. Dėl tos priežasties praktiškai bus vistiek, kokiame intervalo taške nuo $P_H = 3$ iki $P_H = 11$ laikysi-

me titravimą baigtą, nes visas intervalas peršokamas vienu-dviem šarmų tirpalo lašais. Visa, kas pasakyta, atvaizduoja 32 fig. P_H kitimo kreivė. Iš pavyzdžio matyti, kad, titruojant stiprią 1 . N rūgštį stipriu šarmų, ekvivalentiniam taškui nustatyti praktiškai tinka visi tie indikatoriai, kurie keičia spalvą intervale nuo $P_H = 3$ iki $P_H = 11$. Iš 32 fig. matome, kad, titruojant $\frac{N}{1000}$ stiprią rūgštį stipriu šarmu, tinka tik tie indikatoriai, kurie keičia spalva tarp $P_H = 6$ ir $P_H = 8$.

Titruojant stiprią rūgštį stipriu šarmu, P_H keitimąsi vaizduojanti kreivė yra neutralinimo linijai ($P_H = 7$) simetriška ir neutraliniai bei ekvivalentiniai taškai sutampa.



32 fig.

Vienas svarbus ir tam atvejui charakteringas dalykas yra staigus P_H kitimas arti ekvivalentinio taško. Tatai atvaizduoja stati kreivės dalis. Šis reiškinys leidžia sėkmingai vartoti net ir nejautrų indikatorių, nes arti ekvivalentinio taško užtenka pridėti nežymų rūgšties arba šarmo kiekį, kad įvyktų didelis P_H pakitėjimas, kurį lengvai parodo beveik kiekvienas indikatorius.

Titruojant stiprią rūgštį stipriu šarmu, praktiškais sumetimais vartojami tie indikatoriai, kuriuos neveikia anglies dioksidas, tiksliaus, anglies rūgštis — H_2CO_3. Anglies dioksidas patenka tirpalan iš oro:

$$CO_2 + H_2O = H_2CO_3.$$

Tokia savybe pasižymi metiloranžas, todėl jis ir vartojamas titruojant sieros, druskos arba azoto rūgštis šarminių metalų hidroksi-

dais ir karbonatais. Šarm. metalų karbonatų vandeniniai tirpalai yra hidrolizuoti:

$$Na_2CO_3 + 2H_2O \rightleftarrows 2Na^+ + 2OH^- + H_2CO_3.$$

Juos galima titruoti rūgštimis, kaip ir hidroksidus, vartojant indikatorių metiloranžą, bet ne fenolftaleiną.

Silpna rūgštis — silpnas šarmas. Pavyzdžiu paimsime acto rūgštį ir amonio hidroksidą. Vandeniniuose tirpaluose tik maža jų dalis tėra disocijuota:

$$CH_3COOH \rightleftarrows H^+ + CH_3COO^- \quad \ldots\ldots (1)$$

$$NH_4OH \rightleftarrows OH^- + NH_4^+ \quad \ldots\ldots\ldots (2)$$

Decinormalinės acto rūgšties tirpalo P_H yra tarp 5 ir 6. Decinormalinio amoniako tirpalo P_H yra tarp 8 ir 9. Titravimo reakciją išreiškia lygtis:

$$CH_3COOH + NH_4OH = NH_4 . CH_3COO + H_2O \quad \ldots\ldots (3)$$

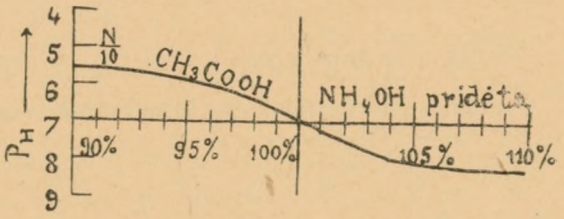
Prie vieno acto rūgšties tirpalo gram-ekvivalento pridėję vieną gram-ekvivalentą amonio hidroksido, pasieksime ekvivalentinį tašką. Atsiradęs amonio acetatas bus stipriai hidrolizuotas:

$$CH_3COONH_4 + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + NH_4OH \quad \ldots\ldots (4)$$

Pasiekus ekvivalentinį tašką, tirpale bus polygiai mažai disocijuotos rūgšties ir šarmo, ir jie neturės įtakos P_H reikšmei. Ekvivalentiniame taške P_H bus lygus 7.

Titravimo eigą galime taip vaizduotis. Į acto rūgšties tirpalą pridėjus truputį amonio hidroksido, atsiras acetato ir vandens, bet sumažės vandenilio jonų koncentracija. Tatai suardys (1) lygtyje pažymėtą pusiausvyrą. Pusiausvyrai atstatyti disocijuos acto rugštis, ir vandenilio jonų koncentracija vėl beveik pasieks buvusią reikšmę ir t. t. Iš to aišku, kad, dedant šarmo ir tuo pašalinant iš tirpalo vandenilio jonus, jų vėl atsiranda, nes nauji rūgšties kiekiai disocijuoja.

Titruojant silpną rūgštį silpnu šarmu ir, atvirkščiai, silpną šarmą silpna rūgštimi, vandenilio jonų koncentraciją ir, žinoma, P_H reikšmė kinta visą laiką palengva, 33 fig. atvaizduotas P_H kitimas titra-



33 fig.

vimo metu. Kreivė yra simetrinė neutralinimo linijos atžvilgiu. Tatai rodo, kad ekvivalentinis taškas sutampa su neutraliu tašku.

Šiam atvejui charakteringa tai, kad P_H reikšmė net arti ekvivalentinio taško kinta palengva. Ekvivalentinio taško tiksliai pastebėti negalima, nes žymesniam P_H pakitėjimui reikia pridėti didelis šarmo perteklius. Dėl tos priežasties titravimas tampa labai negriežtas. Galima net pasakyti, kad praktiškai negalima ir su jautriausiu indikatoriumi titruoti silpną rūgštį silpnu šarmu ir atvirkščiai.

Jei yra būtinas reikalas titruoti silpną rūgštį silpnu šarmu, tad elgiamasi taip: paimama kitas palyginamas tirpalas su nustatytu $P_H = 7$ ir pridedama dvispalvio indikatoriaus, kuris keičia spalva maždaug prie $P_H = 7$; palyginamas tirpalas įgyja tam tikrą tarpinės spalvos niuansą; titruojaman tirpalan pridedama to paties indikatoriaus ir titruojama, kol jo spalvos niuansas sutampa su palyginamojo tirpalo niuansu. Tokiam atvejui tinkamiausi indikatoriai yra šie: bromo timolo mėlis, fenolo rauda ir neutralė rauda.

Silpna rūgštis — stiprus šarmas. Pavyzdžiui, acto rūgštis ir natrio hidroksidas. Acto rūgštis yra silpnai disocijuota, o natrio šarmai stipriai disocijuoti. Pridėjus natrio šarmų į acto rūgšties tirpalą, atsiranda natrio acetato:

$$CH_3 . COOH + NaOH = Na . OOC . CH_3 + H_2O.$$

Natrio acetatas, kaip stiprios bazės ir silpnos rūgšties druska, vandeniniame tirpale hidrolizuojasi:

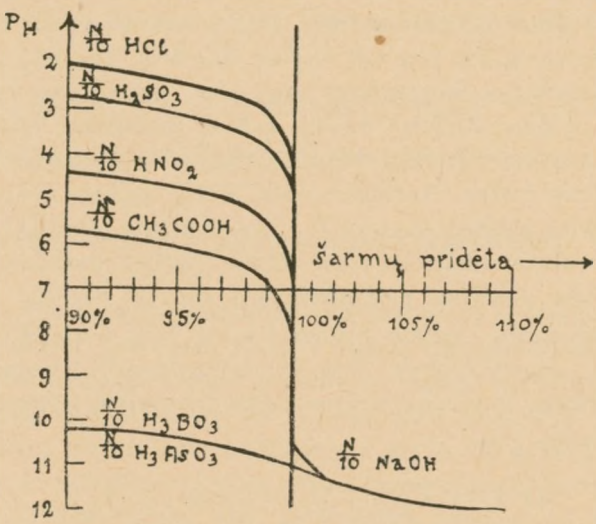
$$Na . OOC . CH_3 + H . OH \rightleftarrows Na^+ + OH^- + CH_3COOH.$$

Rezultate atsiranda silpnai disocijuotos acto rūgšties ir stipriai disocijuotų šarmų. Del tos tat priežasties, pasiekus ekvivalentinį tašką (gram-ekvivalentai buvusios rūgšties = gram-ekviv. pridėtų šarmų), tirpale vyraus hidroksilo ionai. Ekvivalentiniame taške tirpalo P_H bus didesnis už 7. Tiksliai P_H išreiškiamas formule:

$$P_H = 7 + 1/2\, P_r + 1/2 \log. C \quad \text{(žiūr. 68 psk.)}.$$

34 fig. (be kitų rūgščių) rodo P_H reikšmės kitimą, titruojant $\frac{N}{10}$ acto rūgštį $\frac{N}{10}$ šarmais. P_H kitimo kreivė nėra simetrinė neutralumo linijai ir ekvivalentinis taškas A nesutampa su neutraliu tašku B ($P_H = 7$). Ekvivalentinis taškas yra arti $P_H = 9$. Suprantama, kad šiam titravimui tinka visi tie indikatoriai, kurie keičia spalvą, esant P_H netoli 9-ių, pav., fenolftaleinas.

Šiam atvejui charakteringa tai, kad ekvivalentinis taškas guli šarminėje srityje ir arti jo P_H reikšmė smarkiai kinta. Tai atvaiz-



34 fig.

duoja stati P_H kreivės dalis. Iš to išvada: silpną rūgštį galima tiksliai titruoti tik stipriu šarmu. Kadangi fenolftaleiną veikia anglies rūgštis, tai titruojama taip, kad iš oro nepatektų tirpalan anglies dioksidas. Titruojama karštas tirpalas, nes jame anglies dioksido tirpingumas yra mažas. Anglies rūgštis veikia fenolftaleiną, kaip vienabazė rūgštis:

$$H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + HCO_3^-.$$

Dėl tos priežasties negalima titruoti acto rūgšties šarminių metalų karbonatais, kurie atpalaiduoja anglies rūgštį:

$$Na_2CO_3 + 2CH_3COOH = 2Na \,.\, CH_3COO + H_2CO_3.$$

Silpnas šarmas — stipri rūgštis. Titruojant silpną šarmą stipria rūgštimi, ekvivalentiniame taške P_H būna mažesnis už 7, nes pasidariusi druska hidrolizuojasi, gamindama stipriai disocijuotą rūgštį ir silpnai disocijuotą šarmą. Tuo būdu tirpale vyrauja vandenilio ionai. P_H kitimo kreivė bus tokio pavidalo kaip 34 fig., tik apversta. Silpną šarmą galima titruoti tik stipria rūgštimi. Indikatoriai tiks tie, kurie keičia spalvą esant $P_H < 7$. Pavyzdžiu galėtume paimti amonio hidroksidą ir druskos rūgštį. Jie titruojami, vartojant indikatorių metiloranžą.

Rūgščių mišiniai ir daugabazės rūgštys. Titruojant rūgščių mišinius, gaunami keli ekvivalentiniai taškai. Juos galima pastebėti, parenkant atitinkamus indikatorius. Suprantama, praktiškai mišinius galima tiksliai nutitruoti tik tada, kai ekvivalentiniai taškai yra toli vienas nuo kito. Tas esti tada, kai rūgščių disociacijos konstantos yra labai skirtingos. Titruojant stiprios ir silpnos rūgšties mišinį, galima praktiškai laikyti, kad pradžioje bus suneutralinta stiprioji rūgštis ir pasiektas pirmasis ekvivalentinis taškas. Apskaičiuojant jo P_H galima nekreipti dėmesio į silpnos rūgšties buvimą. P_H intervale nuo pirmojo iki antrojo ekvivalentinio taško titruosis silpna rūgštis, praktiškai nepareinamai nuo ankščiau pasigaminusios stiprios rūgšties druskos.

Į daugiabazes rūgštis galima žiūrėti kaip į rūgščių mišinį. Teoriškais samprotavimais (čia jie nenurodomi) išvedama, kad $[H^+]$ pirmame ekvivalentiniame taške (titruojant dvibazę rūgštį, kaip vienbazę) yra:

$$[H^+] = \sqrt{K_1 K_2} \text{ ir } P_H = 1/2\ (P_{r_1} + P_{r_2}).$$

Čia K_1 ir K_2 yra atitinkamos disociacijos konstatos, o P_{r_1} ir P_{r_2} — atitinkamų disociacijos konstantų neigiami logaritmai (žiūr. 68 psk.).

Pavyzdys. Fosforo rūgščiai $P_{r_1} = 1{,}96$; $P_{r_2} = 6{,}7$ (iš lentelės). Pirmame ekvivalentiniame taške $P_H = {}^1/_2\ (1{,}96 + 6{,}7) = 4{,}33$. Tinkamas indikatorius bus metiloranžas (3,0–4,4). Tinkamam dvibazinės rūgšties titravimui, kai titruojamas tik pirmasis vandenilis, turi būti išlaikyta sąlyga:

$$P_{r_2} - P_{r_1} \geq 4.$$

Kitaip indikatoriaus spalvos perėjimas būna neryškus. Duotame pavyzdyje sąlyga išlaikyta, nes:

$$P_{r_2} - P_{r_1} = 6{,}7 - 1.96 = 4{,}74.$$

Suneutralinus pirmąjį rūgšties vandenilį, antrasis titruojasi, kaip vienbazinė rūgštis, tik suprantama, kad reikės imti kitą indikatorių.

Tenka pastebėti, kad anglies rūgšties — H_2CO_3 negalima tiksliai nutitruoti, kaip vienbazinės rūgšties, nes:

$$P_{r_2} - P_{r_1} = 3{,}7.$$

Anglies rūgščiai:

$$P_{r_1} = 6{,}55; \quad P_{r_2} = 10{,}22.$$

Jei, to nepaisant, titruojama, tad koks indikatorius būtų tinkamiausias?

$$P_H = 1/2\ (P_{r_1} + P_{r_2}) = 1/2\ (6{,}52 + 10{,}22) = 8{,}37.$$

Vadinasi tinkamiausiu indikatoriumi būtų fenolftaleinas.

71. Štandartinio ir titruotų tirpalų pagaminimas

Štandartinis tirpalas dažniausiai ruošiamas iš kristalinio arba bevandenio natrio karbonato arba iš natrio hidrokarbonato. Pirmiausia reikia kokybine analize įsitikinti ar turimi karbonatai gryni. Dažniausiai pasitaikančios priemaišos būna chloridai, sulfatai ir kalio druskos. Jei turima medžiaga yra gryna, be priemaišų, tai ji sutrinama, ir reikalingas kiekis pasveriamos porceleniniame, dar geriau, platininiame tiglyje. Sveriamas kiekis pareina nuo norimo paruošti tirpalo tūrio ir jo normalingumo. Reikia neužmiršti, kad kristalinis natrio karbonatas turi $Na_2CO_3 . 10H_2O$, bevandenis — Na_2CO_3, o hidrokarbonatas — $NaHCO_3$ sudėtis. Pasverta medžiaga išdžiovinama aliuminio bloke (45 psk.) prie 270—300° iki pastovaus svorio:

$$Na_2CO_3 . 10H_2O = Na_2CO_3 + 10H_2O;$$

$$2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + H_2O + CO_2.$$

Karbonatas, šildomas per 300°, iš dalies suskyla:

$$Na_2CO_3 = Na_2O + CO_2$$

ir štandartui ruošti nebetinka.

Išdžiovinto karbonato reikalingas kiekis (gram-ekviv. $Na_2CO_3 = 52{,}99$ gr) atsveriamas ir ištirpinamas matavimo kolboje. Sveriama uždengtame sveriamajame stiklelyje, nes medžiaga yra higroskopinė. Medžiagai ištirpus, kolbon iki žymės pripilama vandens, gerai sumaišoma ir perpilama į švarų sausą litrinį indą (butelį). Norint pilti tirpalą į šlapią indą, jis 3—4 kartus perplaunamas tuo pačiu štandartiniu tirpalu. Jei štandartui ruošti karbonatas nėra grynas, tad jis pirma išvalomas ir tik po to išdžiovinamas.

K a r b o n a t o v a l y m a s. Turimo negryno karbonato iš-

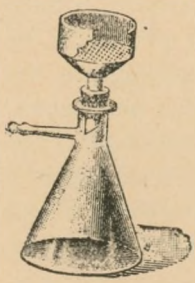
tirpinama vandenyje tiek, kiek tirpsta. Karbonato kiekis imamas pagal reikalą. Neištirpusios dalys nufiltruojamos. Filtratan leidžiamas anglies dioksidas:

$$Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O = 2NaHCO_3.$$

Anglies dioksidas imamas paprastai iš Kipp'o indo ir gerai perplaunamas. Jisai gaminamas, veikiant marmurą druskos rūgštimi:

$$2HCl + CaCO_3 \longrightarrow CaCl_2 + H_2O + CO_2.$$

Leidžiant anglies dioksidą, indas su tirpalu aušinamas ledu ar bent šaltu vandeniu. Pasigaminęs natrio hidrokarbonatas sunkiai tirpsta ir išsiskiria smulkių kristalų pavidalu. Kristalai nufiltruojami per Biuchner'io piltuvą (35 fig.) ir perplaunami šaltu vandeniu. Piltuvo dugnan įdedamas atitinkamo didumo filtruojamo popierio gabaliukas. Perplautas hidrokarbonatas patikrinamas, kad nebeturėtų priemaišų. Jei priemaišų nėra, jis išdžiovinamas prie 270—300°, kaip aukščiau aprašyta. Jei nufiltruotas ir perplautas hidrokarbonatas būtų dar negrynas, jis ištirpinamas karštame vandenyje ir dar kartą valomas.



35 fig.

Kitos standartinės medžiagos. Vietoje natrio karbonato, štandartinę rūgštims nustatyti medžiagą galima imti natrio oksalatą, boraksą ir daugelį kitų druskų. Gryną natrio oksalatą taip pat nesunku gauti vien perkristalinimo keliu. Jis yra tuo patogus, kad jį galima vartoti kaip štandartinę medžiagą ir permanganatometrijoje. Neutralinimo metode jis visų pirma paverčiamas karbonatu ir tik tada tevartojamas. Tam tikslui išvalytas, išdžiovintas ir pasvertas natrio oksalatas atsargiai deginamas platininiame tiglyje:

$$Na_2C_2O_4 = Na_2CO_3 + CO.$$

Tuo būdu $Na_2C_2O_4$ neutralinimo metode reikia laikyti diekvivalentiniu.

Šarmams nustatyti štandartine medžiaga galima imti oksalo rūgštį — $H_2C_2O_4 . 2H_2O$. Ji išvaloma kristalinant 14% druskos rūgšties tirpale ir vėliau vandenyje, kol nustoja rodyti chloridų reakciją. Persublimuota sumažintame spaudime prie 140° ir išdžiovinta prie 100° atitinka nurodytą formulę. Reikia tačiau pasa-

kyti, kad mažai prityrusiam analitikui geriausi rezultatai gaunami, vartojant štandartinę medžiagą Na_2CO_3.

Titruoti tirpalai. HCl ir H_2SO_4 titruotiems tirpalams paruošti pirma paruošiama apytikriai reikiamo normalingumo tirpalai. Paimama pipete 20—25 ml paruošto tirpalo ir nutitruojama štandartiniu natrio karbonato tirpalu su indikatorium metiloranžu (žiūr. 73 psk.) .Titravimas kartojamas, kol gauti duomenys tarpusavyje svyruoja ne daugiau kaip 0,03 ml. Iš suvartoto natrio karbonato tirpalo kiekio apskaičiuojamas rūgšties normalingumas. Ruošiant KOH, NaOH ir $Ba(OH)_2$ titruotus tirpalus, pirma jie paruošiami apytikriai. Titruojant titruotu rūgšties tirpalu, kaip yra 74 psk. aprašyta, tiksliai nustatoma jų koncentracija.

VII SKYRIUS
RŪGŠČIŲ IR ŠARMŲ NUSTATYMAI

72. Stiprios rūgštys ir stiprūs šarmai

Stiprias rūgštis titruojant stipriais šarmais ir stiprius šarmus titruojant stipriomis rūgštimis, galima vartoti beveik visus indikatorius. Reikia tačiau žinoti, kad į tirpalus lengvai gali patekti iš oro CO_2, kuris daugelį indikatorių veikia kaip rūgštis. Turint tatai galvoje, titravimui vartojami dažniausiai tik tie indikatoriai, kurie keičia spalvą prie $P_H < 7$, pavyzdžiui, metiloranžas. Tokie indikatoriai yra nejautrūs anglies rūgščiai. Jei titravimui yra vartojami indikatoriai, keičią spalvą šarminiame tirpale, pav., fenolftaleinas, tai titruojant saugojamasi oro anglies dioksido.

Indikatoriaus pasirinkimas pareina nuo tirpalų koncentracijos Viennormaliniems tirpalams tinka indikatoriai, keičią spalvą tarp $P_H = 3$ ir 11, decinormaliniems — tarp $P_H = 4$ ir 10, centinormaliniems tarp 5 ir 9.

Reikia vengti nuosėdų atsiradimo titravimo metu:

$$H_2SO_4 + Ba(OH)_2 = BaSO_4 + 2H_2O.$$

Nuosėdos beveik visada okliuduoja šarmus arba rūgštis ir nustatymas esti netikslus. Gaunamos net iki 3% paklaidos.

Stiprioms rūgštims titruoti galima šarmų vietoje vartoti šarminių metalų karbonatus. Dėl hidrolizės karbonatai būna kaip palaidi šarmai. Tokiu atveju tinka tik tokie indikatoriai, kurie keičia spalvą rūgščiame tirpale.

73. Halogenų vandeniliai, sieros ir azoto rūgštys

Šias rūgštis galima titruoti kiekvienu stipriu šarmu ir vartoti bet kurį indikatorių. Jos gerai titruojasi ir šarminių metalų karbonatais, tik tuomet reikia vartoti tokį indikatorių, kuris keičia spalvą

rūgščiame tirpale, pav., metiloranžas. H_2SO_4 titruojasi, kaip dvibazinė rūgštis, nes ir antrojo laipsnio disociacijos konstanta yra palyginamai didelė ir antrasis vandenilis pasireiška, kaip stiprios vienbazinės rūgšties vandenilio ionas. Tuo budu sieros rūgštis yra diekvivalentinė.

Ilgiau pastovėję HBr ir HJ tirpalai atskelia palaidų halogenų, kurie suardo indikatorių, ir titravimą padaro negalimu. Hidrobromidą ir ypač hidrojodidą galima titruoti tik šviežiai paruoštuose tirpaluose.

HNO_3 dažnai turi HNO_2 priemaišų, kuris taip pat suardo indikatorių. HNO_2 tik iš lėto nuspalvina indikatorių, todėl, jai esant, galima titruoti, tik prieš titravimo pabaigą reikia pridėti dar 2—3 indikatoriaus tirpalo lašus.

Darbo eiga. Analizuojamas tirpalas praskiedžiamas matavimo kolbutėje iki 100 ml ir gerai sumaišomas. Jei analizuojamo tirpalo normalingumas yra maždaug toks, kaip štandartinio natrio karbonato, tad tirpalo skiesti nebereikia. Paimama pipete 20—25 ml analizuojamo, eventualiai praskiesto, tirpalo. Supilimą į 100—150 ml Erlenmeyer'io kolbutę. Pridedama 2—3 lašai metiloranžo tirpalo ir titruojama štandartiniu Na_2CO_3 arba titruotu NaOH tirpalu iki oranžinės spalvos.

Apskaičiavimai. 1. Štandartinio tirpalo normalingumas N ir jo suvartota V ml. Titruojamas decinormalinis rūgšties tirpalas, praskiestas iki 100 ml. Titravimui paimta 25 ml. Ieškomas tirpalo tūris (X_1) surandamas iš lygybės:

$$X_1.0{,}1 = \frac{N.V.100}{25}\ ;\ X_1 = \frac{N.V.100}{25.0{,}1}\ \text{ml.}$$

2. Titruojant nepraskiestą $\frac{N}{10}$ tirpalą, suvartota V ml N normalingumo štandartinio tirpalo. Ieškomas tūris surandamas taip:

$$X_2.0{,}1 = N.V\ ;\ X_2 = \frac{N.V}{0{,}1}\ \text{ml.}$$

3. Titruojant nežinomos koncentracijos 25 ml tirpalo, suvartota V ml N normalingumo štandartinio tirpalo. Ieškomas tirpalo normalingumas (X_3) surandamas taip:

$$X_3 . 25 = V.N\ ;\ X_3 = \frac{V.N}{25}\ \text{(normalingumas).}$$

74. Šarminių ir žemės šarminių metalų hidroksidai ir oksidai

Hidroksidai titruojasi tiesiog:

$$NaOH + HCl = NaCl + H_2O;$$

$$Ba(OH)_2 + 2HCl = BaCl_2 + 2H_2O.$$

Oksidai pirma reaguoja su vandeniu ir pavirsta hidroksidais:

$$K_2O + H_2O = 2KOH;$$

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2.$$

Pasidariusieji hidroksidai nutitruojami. Iš parašytų lygčių matome, kad šarminių metalų hidroksidai yra vienekvivalentiniai, o oksidai diekvivalentiniai. Žemės šarminių metalų hidroksidai ir oksidai yra diekvivalentiniai.

Indikatorius tinka bet kuris, bet vartojamas dažniausiai metiloranžas, nes jisai yra nejautrus patenkančiam iš oro anglies dioksidui.

Šarminių metalų hidroksidus galima titruoti bet kuria stipria rūgštimi. Žemės šarminių metalų hidroksidus ir oksidus negalima titruoti sieros rūgštimi, nes atsiradusieji netirpūs sulfatai okliuduoja šarmus ir rūgštis. Dėl to gali gautis net iki 3% paklaidos.

D a r b o e i g a. Pasveriama stiklinėje sausos medžiagos tiek, kad, ją ištirpinus 100 ml vandens, gautųsi tirpalas maždaug tokio normalingumo, kaip turimas titruotas druskos arba sieros rūgšties tirpalas. Jei rūgštis decinormalinė, tad NaOH reikia pasverti apie 0,4 gr. Jei turima rūgštis yra mažesnės koncentracijos, tad ir analizuojamos medžiagos reikia atitinkamai mažiau imti. Pasvertoji medžiaga ištirpinama vandenyje. Tirpalas suplaunamas į 100 ml matavimo kolbutę. Pripilama vandens iki žymės ir gerai sumaišoma.

Analizuojant šarmų tirpalus, reikia jų tiek paimti, kad, praskiedus iki 100 ml, gautųsi artimas turimai rūgščiai normalingumas.

Iš kolbutės paimama pipete 20—25 ml tirpalo. Supilama į 100 ml talpos Erlenmeyer'io kolbutę. Pridedama 2—3 lašai metiloranžo tirpalo ir titruojama iki oranžinės spalvos. Lygiagrečiai titravimai turi sutapti iki 0,05 ml rūgštes tirpalo. Nutitruotas medžiagos kiekis arba analizuojamo tirpalo tūris apskaičiuojamas pagal suvartotą rūgšties kiekį.

75. Amoniakas, hidrazinas, hidroksilaminas

(Silpni šarmai)

Silpnus šarmus galima titruoti tik stipriomis rūgštimis. Dažniausiai titruojama druskos rūgštimi. Ekvivalentinis taškas, dėl atsiradusių druskų hidrolizės, yra prie $P_H < 7$. Indikatorius galima vartoti tik tokius, kurie keičia spalvą rūgščiame tirpale. Čia tinkamas indikatorius yra metiloranžas. Amoniakas ir hidroksilaminas yra vienekvivalentiniai, o hidrazinas diekvivalentinis.

Darba eiga. Analizuojamas tirpalas praskiedžiamas iki 100 ml matavimo kolbutėje ir gerai sumaišomas. Praskiestas tirpalas turi turėti artimą rūgščiai normalingumą. 25 ml praskiesto tirpalo titruojama druskos rūgštimi su metiloranžu iki rausvai raudonos spalvos. Titruoto tirpalo normalingumas arba jo tūris apskaičiuojamas pagal suvartotą rūgšties kiekį.

76. Silpnos rūgštys

Silpnas rūgštis galima titruoti tik stipriais šarmais. Dažniausiai titruojama natrio arba kalio hidroksido tirpalu. Titravimo metu pasigaminančios druskos esti stipriai hidrolizuotos. Ekvivalentiniame taške $P_H > 7$. Indikatoriai tinka tik tie, kurie keičia spalvą šarminiame tirpale. Dažniausiai naudojamas fenolftaleinas.

Titravimui vartojami šarmai turi būti be CO_2, t. y. be karbonatų priemaišų. Jei yra karbonatų, tad titravimo metu atsipalaiduoja CO_2. Anglies dioksidas, kitaip tariant, anglies rūgštis vienu savo vandeniliu veikia fenolftaleiną, kaip ir kitos silpnos rūgštys. Tas padaro titravimą netiksliu.

77. Acto ir skruzdžių rūgštys

Abi šios rūgštys titruojamos natrio arba kalio šarmais, vartojant indikatorių fenolftaleiną. Jos yra vienekvivalentinės.

Darbo eiga. Analizuojamas tirpalas praskiedžiamas matavimo kolbutėje iki 100 ml. Praskiesto tirpalo normalingumas turi būti artimas šarmų normalingumui. Titravimui paimama pipete 20—25 ml praskiesto tirpalo. Pridedama 1—2 lašai fenolftaleino ir titruojama natrio šarmais, kol nebepradingsta raudonas nusidažymas. Rūgšties tirpalo tūris arba koncentracija apskaičiuojama, kaip yra 66 pk. aprašyta.

78. Orto fosforo rūgštis

Fosforo rūgštis reaguoja su natrio arba kalio šarmais iš pradžių tik vienu vandeniliu. Pasidaro atitinkamas dihidro fosfatas:

$$H_3PO_4 + NaOH = NaH_2PO_4 + H_2O.$$

Šis ekvivalentinis taškas yra rūgščiame tirpale ir jį parodo metiloranžas. Fosforo rūgštis metiloranžo atžvilgiu pasireiškia, kaip vienekvivalentinė rūgštis.

Fosforo rūgštis fenolftaleino atžvilgiu pasireiškia, kaip diekvivalentinė:

$$H_3PO_4 + 2NaOH = Na_2HPO_4 + 2H_2O.$$

Titruojant fosforo rūgštį kaip vienekvivalentinę (metiloranžas) arba kaip diekvivalentinę (fenolftaleinas) gaunami duomenys nebūna tikslūs. Pirmuoju atveju esti sunku iš akies atskirti metiloranžo spalvos pasikeitimo niuansus, o antruoju kliudo per toli einanti Na_2HPO_4 hidrolizė. Vartojant metiloranžą tenka imti kitą palyginamąjį tirpalą ir titruoti iki jo spalvos. Naudojantis fenolftaleinu, dedama tirpalan druskų, kurios sumažina dinatrio hidro fosfato disocijaciją ir tuo pačiu hidrolizę.

Darbo eiga vartojant metiloranžą. Į vieną Erlenmeyer'io kolbutę įpilama 50 ml 0,05 mol. (gram-mol. litre) KH_2PO_4 tirpalo, o į kitą 25 ml analizuojamo praskiesto fosforo rūgšties tirpalo. Į abi kolbutes pridedama po 3 lašus metiloranžo tirpalo. Fosforo rūgšties tirpalas titruojamas natrio šarmų tirpalu, kol nusidažymo atspalviai abiejose kolbutėse susilygina. Fosforo rūgštis čia titruojama kaip vienekvivalentinė. Darbo tikslumas esti apie 0,5%.

Darbo eiga vartojant fenolftaleiną. Į Erlenmeyer'io kolbutę paimama 25 ml titruojamo praskieto fosforo rūgšties tirpalo. Pridedama 3—4 gr natrio chlorido ir maišoma, kol ištirpsta. Po to įlašinama 2—3 lašai fenolftaleino ir titruojama natrio šarmais, kol nebepradingsta rausva spalva. Fosforo rūgštis čia titruojama kaip diekvivalentinė. Darbo tikslumas esti apie 1%.

79. Boro rūgštis

Boro rūgštis yra tiek silpna rūgštis, kad metiloranžą neveikia. Boro rūgštis fenolftaleino atžvilgiu pasireiškia, kaip silpna rūgštis, bet nesileidžia tiksliai nutitruojama. Boro rūgšties tirpalan pri-

dėjus manito, glicerino arba invertuoto cukraus, pasidaro boro rūgšties kompleksiniai junginiai. Jie pasireiškia, kaip vidutinio stiprumo vienbazinės rūgštys. Šias kompleksines rūgštis galima gana tiksliai nutitruoti natrio arba kalio šarmais. Fenolftaleinas imamas kaip indikatorius. Pasidarantieji kompleksai nėra ištirti. Spėjama, kad su glicerinu pasigamina glicerino-boro rūgštis — — $(C_3H_5O_2OH)BOH$. Suprantama, kad nustatymui kliudo CO_2, todėl titravimui vartojami šarmai turi būti be karbonatų priemaišų.

Glicerinas visuomet turi palaidų rūgščių. Rūgštims neutralinti pridedama į gliceriną keli lašai fenolfaleino ir lašinama NaOH tirpalas iki silpnai rausvo nusidažymo. Tik neutralintą gliceriną galima vartoti šiam nustatymui. Perkamas manitas — $C_6H_{14}O_6$ esti grynas ir jo neutralinti dažniausiai nereikia. Manitas rodo ryškesnį spalvos atsiradimą, kaip glicerinas.

Darbo eiga. 0,5 — 0,6 gr boro rūgšties ištirpinama vandenyje. Tirpalas praskiedžiamas 100 ml matavimo kolbutėje iki žymės. Iš kolbutės paimama pipete 20—25 ml tirpalo ir supilama į Erlenmeyer'io kolbą. Pridedama 10 ml neutralinto glicerino arba 2 gr manito ir sumaišoma. Tirpalan įlašinama 3 lašai fenolftaleino ir titruojama $\frac{N}{10}$ natrio šarmais iki rausvo nusidažymo. Po to pridedama dar 5 ml glicerino arba 0,5 gr. manito ir vėl titruojama iki rausvo nusidažymo. Tas kartojama, kol, pridėjus glicerino arba manito, nebepradingsta nusidažymas. Boro rūgšties kiekis apskaičiuojamas pagal suvartotą šarmų tirpalo kiekį. Šiuo atveju boro rūgštis yra vienekvivalentinė.

80. Šarminių metalų ir silpnų rūgščių druskos

Šios druskos, ištirpusios vandenyje, esti smarkiai hidrolizuotos. Jų tirpalai rodo šarminę reakciją ir titruojasi kaip stiprūs šarmai. Titruojant stipria rūgštimi, atsiranda nehidrolizuota druska ir palaida silpna rūgštis:

$$Na_2CO_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2CO_3.$$

Dėl tos priežasties ekvivalentinis taškas esti rūgščiame tirpale. Indikatoriai tinka tik tie, kurie keičia spalvą rūgščiame tirpale. Dažniausiai būna vartojamas metiloranžas. Titruoti galima tik stipria rūgštimi.

Prie šių junginių galima priskirti ir amonio karbonatą. Amonio

hidroksidas yra palyginti žymiai stipresnis šarmas, negu anglies rūgštis. Tuo būdu amonio karbonatas titruojasi druskos rūgštimi, kaip ir šarminių metalų karbonatai.

Muilas yra šarminių metalų ir silpnų organinių rūgščių druska (stearatai, palmitatai ir t.t.). Šarminių metalų arba, kaip dažnai sakoma, šarmų kiekis muile nustatomas titruojant muilo tirpalą taip, kaip natrio arba kalio karbonatą.

81. Natrio, kalio ir amonio karbonatai ir boraksas

Visos šios druskos titruojamos druskos arba sieros rūgštimi su indikatoriu metiloranžu:

$$K_2CO_3 + 2HCl = CO_2 + H_2O + 2KCl;$$

$$(NH_4)_2CO_3 + 2HCl = 2NH_4Cl + CO_2 + H_2O;$$

$$Na_2B_4O_7 + 2HCl + 5H_2O = 2NaCl + 4H_3BO_3.$$

Visi karbonatai ir boraksas yra diekvivalentiniai.

Darbo eiga. Analizuojamos medžiagos pasveriama tiek, kad, ją ištirpinus ir praskiedus 100 ml matavimo kolbutėje iki žymės, gautųsi vartojamai rūgščiai artimo normalingumo tirpalas. Analizuojant tirpalą, jis pagal reikalą praskiedžiamas matavimo kolbutėje. Paimama pipete 20—25 ml praskiesto tirpalo į Erlenmeyer'io kolbutę. Pridedama 2—3 lašai metiloranžo ir titruojama rūgštimi, kol oranžinis atspalvis pradeda pereiti į rausvą atspalvį. Analizuojamos medžiagos kiekis, tirpalo tūris arba jo normalingumas apskaičiuojamas pagal suvartotą rūgšties tirpalo kiekį.

82. Šarminių metalų hidroksidų ir karbonatų mišinys

Analizuojamos medžiagos tirpalo dalis nutitruojama stipria rūgštimi, vartojant indikatorių metiloranžą. Tuo būdu nustatomas bendras hidroksidų ir karbonatų ekvivalentų kiekis. Kitoje tirpalo dalyje karbonato ionai nusėdinami bario chlorido pertekliumi:

$$CO_3^{--} + Ba^{++} = Ba\,CO_3.$$

Likusieji tirpale hidroksilo ionai nutitruojami rūgštimi, vartojant indikatorių fenolftaleiną.

Darbo eiga. Stiklinėje pasveriama tiek analizuojamos medžiagos, kad, ją ištirpinus 200 ml vandens, būtų gautas tirpalas maždaug tokio normalingumo, kaip turima rūgštis. Decinormaliai

rūgščiai imama apie 1 gr medžiagos. Ištirpinti reikia šviežiai išvirintame ir ataušintame vandenyje. Vanduo virinamas tam, kad būtų pašalintas iš jo CO_2, kuris hidroksidą paverstų karbonatu:

$$2NaOH + CO_2 = Na_2CO_3 + H_2O.$$

Analizuojant tirpalą, jo paimama atitinkamas kiekis. Tirpalas suplaunamas 200 ml matavimo kolbon. Pripilama iki žymės išvirinto ir ataušinto vandens ir gerai sumaišoma. Iš matavimo kolbos imama pipete 20—25 ml tirpalo į Erlenmeyr'io kolbutę ir nutitruojama druskos rūgštimi bendras šarmų ir karbonatų kiekis (metiloranžas).

Kiti 20—25 ml tirpalo Erlenmeyer'io kolbutėje pašildoma ir pripilama perteklius karšto 5% bario chlorido tirpalo. Dar šiltas tirpalas kartu su $BaCO_3$ nuosėdomis titruojamas druskos rūgštimi (fenolftaleinas), kol pradingsta rausvas nusidažymas. Rūgštis pilama lašais vis maišant tirpalą, kad vienoje tirpalo dalyje nesusirinktų rūgšties perteklius, kuriame gali tirpti $BaCO_3$ nuosėdos ir atsipalaiduoti CO_2. Metiloranžo čia negalima vartoti, nes jis keičia spalvą rūgščioje aplinkoje, kurioje jau tirpsta $BaCO_3$. Titruojant su metiloranžu, rūgštis eikvosis ne tik šarmams neutralinti, bet ir $BaCO_3$ tirpinti.

Duomenų apskaičiavimas. 1. Sausos medžiagos paimta a gr. Ištirpinta ir praskiesta iki 200 ml. Titravimui imta po 25 ml $\left(\frac{a}{8}\right)$. Druskos rūgšties normalingumas — N.

Bendram kiekiui nutitruoti suvartota V_1 ml rūgšties (metiloranžas), o šarmams nutitruoti suvartota V_2 ml rūgšties (fenolftaleinas). Gram-ekvivalentas NaOH = 39,99 gr, o gram-ekvivalentas Na_2CO_3 = 52,99 gr. Reikia apskaičiuoti NaOH ir Na_2CO_3 kiekius nuošimčiais. Viennormalinio šarmų tirpalo būtų — $8 . V_2 . N$ ml (žiūr. 66 psk.), o Na OH kiekis:

$$\frac{39,99}{1000} \cdot 8 . V_2 . N \text{ gramų arba } \frac{39,99}{1000} . 8 . V_2 . N . \frac{100}{a} \%.$$

Viennormalinio karbonatų tirpalo būtų — $(V_1 . N - V_2 . N) . 8$ ml, o Na_2CO_3 kiekis:

$$\frac{52,99}{1000} . (V_1 . N - V_2 . N) . 8 \text{ gramų arba}$$

$$\frac{52,99}{1000} (V_1 . N - V_2 . N) . 8 . \frac{100}{a} \%.$$

2. Paimta šarmų N_1 ir karbonatų N_2 normalingumo tirpalai. Tirpalų mišinys praskiestas iki 200 ml ir titravimui imta po 25 ml arba $\frac{200}{8}$ ml. Rūgšties normalingumas N_3. Titruojant su metiloranžu, suvartota V_3 ml rūgšties, o titruojant su fenolftaleinu, suvartota V_4 ml rūgšties. Reikia apskaičiuoti šarmų (X_1) ir karbonatų (X_2) tirpalų tūrius. Šarmų tirpalo tūris (X_1) surandamas iš lygybės:

$$X_1 . N_1 = 8 . V_4 . N_3;$$

$$X_1 = \frac{8 . V_4 . N_3}{N_1} \text{ ml.}$$

Karbonatų tirpalo tūris (X_2) surandamas iš lygybės:

$$X_2 . N_2 = 8 . (V_3 . N_3 - V_4 . N_3);$$

$$X_2 = \frac{8 . N_3 (V_3 - V_4)}{N_2} \text{ ml.}$$

83. Šarminių metalų hidroksidų ir karbonatų mišinys pagal Warder'io metodą

Tame pačiame tirpale nustatomos abi medžiagos. Titruojant praskiestą tirpalą rūgštimi su indikatorium fenolftaleinu, nutitruojami šarmai ir pusė karbonatų ekvivalentų:

$$NaOH + HCl = NaCl + H_2O;$$

$$Na_2CO_3 + HCl = NaHCO_3 + NaCl.$$

Hidrokarbonatas fenolftaleino raudonai nenudažo. Pastarasis nutitruojamas rūgštimi su indikatoriumi metiloranžu:

$$NaHCO_3 + HCl = NaCl + H_2O + CO_2.$$

Pasidares tirpale hidrokarbonatas iš dalies hidrolizuojasi ir fenolftaleiną veikia kaip šarmas:

$$NaHCO_3 + H_2O = NaOH + H_2CO_3.$$

Dėl tos priežasties, dedant rūgštį, fenolftaleino spalva tik palaipsniui tepranyksta.

Tikslesnių duomenų galima gauti, sumažinus hidrolizę. Daroma taip: vienam moliui Na_2CO_3 dedama į tirpalą trys moliai NaCl ir titruojama žemiau15^0. Natrio chloridas sumažina hidrokarbonato

disociaciją ir tuo pačiu hidrolizę. Mažinant temperatūrą, taip pat mažėja ir hidrolizės laipsnis.

Metodas yra greitas, bet negriežtas. Juo naudojamasi tik tada, kai skubiai reikia turėti apytikrius duomenis.

Darbo eiga. 0,3 — 0,5 gr analizuojamos medžiagos pasveriama 200 ml talpos kolboje ir ištirpinama 70—100 ml šviežiai išvirintame ir ataušintame vandenyje (be CO_2). Medžiagai ištirpus, pridedama 1—3 lašai fenolftaleino ir titruojama $\frac{N}{10}$ druskos rūgštimi, kol raudona spalva pradingsta. Druskos rūgštis pilama lašais, atsargiai maišant titruojamą tirpalą. Po to pridedama keli lašai metiloranžo ir vėl titruojama druskos rūgštimi, kol geltona tirpalo spalva pereina į rausvą. CO_2 šiek tiek veikia ir metiloranžą.

Titruojant su metiloranžu, suvartojama $\frac{1}{2}$ rūgšties kiekio, reikalingo buvusiems karbonatams nutitruoti, nes čia nutitruojamas tik $NaHCO_3$, atsiradęs iš Na_2CO_3. Jei analizuojama tirpalas, tad jo reikia paimti atitinkamas kiekis ir praskiesti, kaip aukščiau nurodyta.

Duomenų apskaičiavimas. 1. Medžiagos paimta a gr. Titruojant su fenolftaleinu suvartota V_1 ml, o su metiloranžu V_2 ml N normalingumo rūgšties. Na_2CO_3 gram-ekvivalentas yra 52,99 gr, o NaOH — 39,99 gr (palygink 82 psk.):

$$2.V_2.N.\frac{52,99}{1000}.\frac{100}{a}=Na_2CO_3\,\%;$$

$$(V_1-V_2).N.\frac{52,99}{1000}.\frac{100}{a}=NaOH\,\%.$$

2. Karbonatų ir hidrosksidų tirpalų mišinys praskiestas iki 100 ml ir titravimui imta po 25 ml (¼). Karbonatų normalingumas N_1, o hidroksidų — N_2. Titruojant su fenolftaleinu, suvartota V_1 ml, o su metiloranžu — V_2 ml rūgšties N normalingumo. Reikia apskaičiuoti karbonatų ir hidroksidų tirpalų tūrius.

Karbonatų tirpalo tūris (X_1) surandamas iš lygybės:

$$X_1.N_1=2.4.V_2.N;$$

$$X_1=4.\frac{2.V_2.N}{N_1}\ \text{ml (karb.)}.$$

Hidroksidų tirpalo tūris (X_2) surandamas iš lygybės:

$$X_2 . N_2 = 4 . (V_1 . N - V_2 . N);$$

$$X_2 = \frac{4 . N . (V_1 - V_2)}{N_2} \text{ ml (hidroks.).}$$

84. Šarminių metalų karbonatų ir hidrokarbonatų mišinys

Bendras ekvivalentų kiekis nustatomas, titruojant rūgštimi su indikatoriumi metiloranžu. Hidrokarbonatai čia būna vienekvivalentiniai. Kiton tirpalo dalin pridedama titruotų šarmų perteklius ir hidrokarbonatai paverčiami karbonatais:

$$NaHCO_3 + NaOH = Na_2CO_3 + H_2O.$$

Visi buvusieji ir pasigaminusieji karbonatai nusėdinami bario chloridu:

$$CO_3^{--} + Ba^{++} = BaCO_3.$$

Tirpale likęs pridėtų šarmų perteklius nutitruojamas rūgštimi su indikatorium fenolftaleinu.

Iš pridėtų šarmų ekvivalentų atėmus nutitruotą perteklių, surandamas hidrokarbonato ekvivalentų kiekis. Iš bendro kiekio atėmus hidrokarbonato ekvivalentų kiekį, surandamas karbonato ekvivalentų kiekis. Apskaičiuoti ekvivalentų kiekiai pervedami į gramus ir apskaičiuojami nuošimčiais.

Darbo eiga. Bendram ekvivalentų kiekiui nustatyti pasveriama medžiagos tiek, kad, ją ištirpinus 100 ml vandens, būtų gautas tirpalas maždaug tokio normalingumo, kaip turima rūgštis. Decinormalinei rūgščiai pasveriama apie 0,6 gr. Pasvertoji medžiaga ištirpinama vandenyje ir suplaunama į 100 ml matavimo kolbutę. Pripilama vandens iki žymės ir gerai sumaišoma. Paimama pipete 20—25 ml tirpalo ir nutitruojama druskos rūgštimi su metiloranžu.

Hidrokarbonato ekvivalentų kiekiui nustatyti 200 ml Erlenmeyer'io kolboje pasveriama tiek medžiagos, kad, ją ištirpinus 50 ml, tirpalo normalingumas atitiktų rūgšties normalingumą. Pasvertoji medžiaga apipilama 25—40 ml šviežiai išvirinto ir gerai ataušinto (be CO_2) vandens ir palengva maišoma, kol ištirpsta. Negalima tirpalo šildyti ir smarkiai purtinti, nes hidrokarbonatai tirpale lengvai skyla:

$$2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O.$$

Medžiagai ištirpus, pripilama pipete ar biurete natrio šarmų titruoto tirpalo perteklius. Jei medžiagos paimta apie 0,3 gr, tad $\frac{N}{10}$ NaOH tirpalo pridedama 50 ml. Šarmai turi būti be CO_2 arba su žinomu CO_2 kiekiu. CO_2 arba karbonatų kiekis šarmuose nustatomas, kaip yra 82 psk. aprašyta. Šarmų tirpalo tūris tiksliai atmatuojamas.

Šitaip gautas karbonatų ir hidroksido tirpalas pašildomas ir pripilama karšto 5% bario chlorido tirpalo perteklius. Paimama 4—5 gr $BaCl_2 .2H_2O$ ir ištirpinama 80—100ml vandens. Dar šiltas tirpalas su $BaCO_3$ nuosėdomis titruojamas druskos rūgštimi su indikatoriumi fenolftaleinu. Čia nutitruojamas pridėtų šarmų perteklius. Rūgštis pilama lašais ir vis maišoma, kad $BaCO_3$ nuosėdos neimtų tirpti (žiūr. 82 psk.).

Jei analizuoti tirpalą, tad su juo reikia dirbti laikantis čia pateiktų nurodymų.

Duomenų apskaičiavimas. 1. (analizuojant sausą medžiagą). $NaHCO_3$ gram-ekvivalentas yra 83,99 gr, o Na_2CO_3 gram-ekvivalentas 52,99 gr. Bendram ekvivalentų kiekiui nustatyti pasverta a gr medžiagos. Ji ištirpinta ir praskiesta iki 100 ml ir titravimui imta po 25 ml $\left(\frac{a}{4}\right)$.

Hidrokarbonatų kiekiui nustatyti pasverta b gr medžiagos. NaOH tirpalo pridėta V ml N normalingumo. NaOH pertekliui nutitruoti suvartota V_1 ml rūgšties N_1 normalingumo (fenolftaleinas). Titruojant bendrą kiekį suvartota V_2 ml tos pačios rūgšties (metiloranžas). Natrio hidrokarbonato kiekis nuošimčiais bus:

$$(V.N - V_1 . N_1) . \frac{83,99}{1000} . \frac{100}{b} \%.$$

b medžiagos kiekyje hidrokarbonatams nutitruoti reikia $(V . N - V_1 . N_1)$ ml viennormalinės rūgšties. $\frac{a}{4}$ kiekiui tokios rūgšties reikėtų:

$$(V.N - V_1N_1) . \frac{a}{4.b} \text{ ml.}$$

Natrio karbonato kiekis nuošimčiais bus:

$$\left[V_2 . N_1 - (V . N - V_1N_1) . \frac{a}{4.b} \right] . \frac{52,99}{1000} . \frac{100.4}{a} \%.$$

2. (analizuojant tirpalą). Tirpalų mišinys praskiestas iki 200 ml ir imta titravimui po 25 ml $\left(\frac{1}{8}\right)$. Karbonatų normalingumas N_1, o hidrokarbonatų — N_2. Šarmų tirpalo pridėta V_1 ml N_3 normalingumo. Titruojant su metiloranžu, suvartota V_2 ml rūgšties N_4 normalingumo, o titruojant su fenolftaleinu suvartota V_3 ml tos pačios rūgšties. Reikia apskaičiuoti karbonatų ir hidrokarbonatų tirpalų tūrius. Hidrokarbonatų tirpalo tūris (X_1) surandamas iš lygybės:

$$X_1N_2 = 8 . (V_1 . N_3 - V_3 . N_4);$$

$$X_1 = \frac{8 . (V_1 . N_3 - V_3 . N_4)}{N_2} \text{ ml.}$$

Karbonatų tirpalo tūris (X_2) surandamas iš lygybės:

$$\frac{X_2}{8} . N_1 = V_2 . N_4 - (V_1 . N_3 - V_3 . N_4);$$

$$X_2 = 8 . \frac{V_2 . N_4 - (V_1 . N_3 - V_3 . N_4)}{N_1} \text{ ml.}$$

P a s t a b a. Jei titruotas NaOH tirpalas turi karbonatų, tad nustatomas Na_2CO_3 normalingumas šarmų tirpale ir atimamas iš bendro šarmų normalingumo, nes esąs šarmuose Na_2CO_3 reakcijoje nedalyvauja. Su hidrokarbonatu reaguoja tik NaOH.

85. Šarminių metalų karbonatų ir hidrokarbonatų mišinys pagal Warder'io metodą

Titruojant praskiestą karbonatų ir hidrokarbonatų tirpalą druskos rūgštimi su fenolftaleinu, nutitruojama pusė karbonatų:

$$Na_2CO_3 + HCl = NaCl + NaHCO_3.$$

Po to pridėjus metiloranžo, nutitruojami buvusieji tirpale (medžiagoje) ir iš karbonatų pasigaminę hidrokarbonatai:

$$NaHCO_3 + HCl = NaCl + H_2O + CO_2.$$

Metodas nėra griežtas. Juo retai tesinaudojama (žiūr. 83 psk.).

D a r b o e i g a. 0,3 — 0,5 gr medžiagos pasveriama 200 ml talpos kolboje ir, atsargiai maišant, ištirpinama 100 ml šviežiai išvirinto ir ataušinto (be CO_2) vandens. Tirpalan pridedama 3—5 lašai fenolftaleino ir titruojama $\frac{10}{N}$ druskos rūgštimi, kol pra-

dingsta raudona spalva. Rūgštis pilama lašais, atsargiai maišant tirpalą. Po to pridedama 4—5 lašai metiloranžo ir titruojama ta pačia rūgštimi, kol geltona tirpalo spalva pereina į rausvą (CO_2 šiek tiek veikia metiloranžą). Analizuojant tirpalą, laikomasi tų pačių nurodymų.

Duomenų apskaičiavimas. 1. Medžiagos paimta a gr. Titruojant su fenolftaleinu, suvartota V_1 ml, o su metiloranžu — V_2 ml rūgšties N normalingumo. Na_2CO_3 gram-ekvivalentas 53 gr, o $NaHCO_3$ — 84 gr. Natrio karbonato kiekis nuošimčiais bus:

$$2 \cdot V_1 \cdot N \cdot \frac{53}{1000} \cdot \frac{100}{a} \%.$$

Natrio hidrokarbonato kiekis nuošimčiais bus:

$$N \cdot (V_2 - V_1) \cdot \frac{84}{1000} \cdot \frac{100}{a} \%.$$

2. Karbonatų ir hidrokarbonatų tirpalų mišinys praskiestas iki 100 ml ir titravimui imta po 25 ml ($\frac{1}{4}$). Karbonatų tirpalo normalingumas N_1, o hidrokarbonatų — N_2. Titruojant su fenolftaleinu suvartota V_1 ml, o su metiloranžu V_2 ml rūgšties N normalingumo. Reikia apskaičiuoti karbonatų ir hidrokarbonatų tirpalų tūrius.

Karbonatų tirpalo tūris (X_1) surandamas iš lygybės:

$$X_1 \cdot N_1 = 4 \cdot V_1 \cdot N \cdot 2; X_1 = 8 \cdot \frac{V_1 \cdot N}{N_1} \text{ ml.}$$

Hidrokarbonatų tirpalo tūris (X_2) surandamas taip:

$$X_2 \cdot N_2 = 4 \cdot (V_2 \cdot N - V_1 \cdot N);$$

$$X_2 = \frac{4 \cdot (V_2 \cdot N - V_1 \cdot N)}{N_2} \text{ ml.}$$

86. Amonio druskos

Amonio druskos tirpalan pridedamas titruoto natrio hidroksido tirpalo perteklius:

$$NH_4Cl + NaOH = NaCl + H_2O + NH_3.$$

Amoniakas išvaromas virinimu. Šarmų perteklius nutitruojamas ir iš to apskaičiuojamas amoniako arba amonio druskos kiekis medžiagoje.

Tuo metodu galima dirbti tik su grynomis stiprių rūgščių amonio druskomis, kaip NH_4Cl, NH_4NO_3 ir $(NH_4)_2SO_4$. Šis metodas netinka silpnų rūgščių amonio druskoms analizuoti, nes pasigaminusi natrio ir silpnos rūgšties druska taip pat gali titruotis. Minėtas metodas netinka ir dviguboms amonio ir sunkiųjų metalų druskoms nustatyti, nes natrio šarmai susivartoja ne tik amoniakui išskirti, bet ir metalui nusėdinti:

$$NH_4Fe(SO_4)_2 + 4NaOH = NH_3 + H_2O + 2Na_2SO_4 + Fe(OH)_3.$$

Turint nežinomos sudėties amonio druską arba jų mišinį reikia dirbti 135 psk. aprašytu metodu.

Darbo eiga. 0,3—0,4 gr analizuojamos medžiagos pasveriama 250—300 ml apvaliu dugnu „Jenos" stiklo kolboje ir pridedama 100—120 ml tiksliai atmatuoto $\frac{N}{10}$ natrio hidroksido tirpalo. Šarmų perteklius yra būtinai reikalingas. Jų kiekis arba tirpalo tūris pareina nuo analizuojamos medžiagos sudėties ir nuo šarmų normalingumo. Čia paduotas šarmų kiekis yra parinktas amonio chloridui.

Analizuojant tirpalą, reikia dirbti laikantis tų pačių nurodymų.

Tirpalas kolboje virinamas, kol garai nustoja rodyti amoniako reakciją, t. y. nebenudažo mėlynai raudono lakmuso popierėlio. Kad verdantis kolboje tirpalas neištykštų, kolba pastatoma pasvirusiai (kampu). Išvarius iš tirpalo amoniaką, kolba ataušinama. Pridedama keletą lašų metiloranžo ir šarmų perteklius nutitruojamas druskos rūgštimi.

Duomenų apskaičiavimas. 1. Medžiagos paimta a gr. Šarmų tirpalo pridėta V_1 ml N_1 normalingumo. Titravimui suvartota V_2 ml rūgšties N_2 normalingumo. Nustatomos medžiagos gram-ekvivalentas A gr. Medžiagos kiekis nuošimčiais:

$$(V_1 . N_1 - V_2 . N_2) . \frac{A}{1000} . \frac{100}{a} \%.$$

2. Analizei paimta N normalingumo tirpalas, kuris praskiestas iki 100 ml ir nustatymui imta po 25 ml. Šarmų tirpalo buvo imama po V_1 ml N_1 normalingumo. Rūgšties buvo suvartojama po V_2 ml N_2 normalingumo. Ieškomas tirpalo tūris (X) surandamas iš lygybės:

$$X . N = (V_1 . N_1 - V_2 . N_2) . \frac{100}{25};$$

$$X = \frac{(V_1 . N_1 - V_2 . N_2) . 100}{N . 25} \text{ ml.}$$

87. Žemės šarminių metalų druskos.

Analizuojamoji druska ištirpinama vandenyje ir pridedamas tiruoto natrio karbonato tirpalo perteklius:

$$Ca^{++} + CO_3^{--} = CaCO_3.$$

Nusėdusios nuosėdos nufiltruojamos. Filtrate druskos rūgštimi nutitruojamas nesuvartotas natrio karbonatas. Susivartojęs metalui nusėdinti karbonato kiekis yra ekvivalentinis metalo kiekiui. Metodas nepasižymi tikslumu. Juo ir iš viso galima naudotis tik turint tirpias ir neutrales druskas.

Darbo eiga. Analizuojamos druskos pasveriama apie 0,003 gram-ekvivalentų ir ištirpinama vandenyje 100 ml matavimo kolbutėje. Analizuojant tirpalą jo reikia paimti atitinkamas kiekis ir supilti į 100 ml matavimo kolbutę. Kolbutė turi būti specialiai tam darbui tevartojama, nes ją reikia šildyti. Šiaip iš viso matavimo indų šildyti negalima.

Į tirpalą pridedama 30–50 ml (iš biuretės) natrio korbonato titruoto tirpalo. Kolbutė įstatoma į vandenį didelėje stiklinėje ir šildoma, kol nuosėdos sustambėja ir nusėda. Tirpalas ataušinamas iki kambario temperatūros. Pripilama iki žymės šviežiai išvirinto ir ataušinto vandens (be CO_2). Gerai sumaišoma ir filtruojama per sausą filtrą. Filtratas renkamas sauson kolbutėn arba stiklinėn. 25 ml filtrato paimama pipete ir druskos rūgštimi nutitruojamas natrio karbonato perteklius (metiloranžas).

Duomenų apskaičiavimas. 1. Medžiagos paimta a gr. Praskiesta iki 100 ml ir titravimui imta po 25 ml. Natrio karbonato tirpalo pridėta V_1 ml N_1 normalingumo, o druskos rūgšties suvartota V_2 ml N_2 normalingumo. Nustatomos medžiagos gram-ekvivalentas A gr. Ieškomas kiekis nuošimčiais bus:

$$(V_1 . N_1 - \frac{100}{25} . V_2 . N_2) . \frac{A}{1000} . \frac{100}{a} \%.$$

2. Jei analizei paimta N normalingumo tirpalas, tad jo tūris (X) surandamas iš lygybės:

$$X . N = V_1 . N_1 - \frac{100}{25} . V_2 . N_2; \quad X = \frac{V_1 . N_1 - \frac{100}{25} . V_2 . N_2}{N} \text{ ml.}$$

88. Magnio ir žemės šarminių metalų druskų mišinys

Druskų tirpale nusėdinami metalai natrio hidroksido ir karbonato titruotų tirpalų mišinio perteklium:

$$Mg^{++} + 2OH^{-} = Mg(OH)_2;$$
$$Ca^{++} + CO_3^{--} = CaCO_3.$$

Nufiltravus nuosėdas, filtrate nutitruojamas pridėto natrio hidroksido ir karbonato perteklius ir iš to apskaičiuojamas bendras magnio ir žemės šarminių metalų ekvivalentų kiekis.

Analizuojamos medžiagos atskiroje tirpalo dalyje nustatomas magnio (arba jo ekvivalentų) kiekis. Tam tikslui tirpalan dedama bario arba kalcio hidroksido titruoto tirpalo perteklius:

$$Mg^{++} + Ba(OH)_2 = Mg(OH)_2 + Ba^{++}.$$

Kalcio (Sr ir Ba) hidroksidai lieka ištirpę. Nufiltravus nuosėdas, nutitruojamas pridėtų šarmų perteklius ir iš to apskaičiuojamas magnio ir jo ekvivalentų kiekis. Iš bendro ekvivalentų kiekio atėmus magnio ekvivalentų kiekį surandamas kalcio (Sr, Ba) ekvivalentų kiekis. Metodas nėra tikslus ir todėl retai tenaudojamas.

Darbo eiga yra tokia pat, kaip nustatant žemės šarminius metalus (87 psk.). Reikalingas paimti šarmų ir karbonato tirpalų kiekis pareina nuo tirpalų normalingumo ir nuo magnio bei kalcio (Sr, Ba) tarpusavio kiekių santykio analizuojamoje medžiagoje. Tas matyti iš parašytų reakcijų. Jis nustatomas provizoriniu bandymu.

89. Magnio druskos

Magnis nusėdinamas titruoto natrio hidroksido tirpalo pertekliumi:

$$Mg^{++} + 2OH^{-} = Mg(OH)_2.$$

Šarmų perteklius nutitruojamas druskos rūgštimi ir iš to apskaičiuojamas magnio kiekis. Darbo eiga yra lygiai ta pati, kaip nustatant žemės šarminius metalus (47 psk.), tik vietoje natrio karbonato imamas natrio hidroksido tirpalas. Nusėdusias magnio hidroksido nuosėdas galima nufiltruoti ir filtrate nutitruoti šarmų perteklių. Taip pat galima palikti valandai nusistoti ir tada, atsargiai paėmus pipete iš kolbutės viršaus skaidraus tirpalo, titruoti.

Metodas nepasižymi tikslumu, nes magnio hidroksidas turi nemažą tirpingumą (1 : 62000).

90. Sunkiųjų metalų oksidai, hidroksidai ir karbonatai

Metalus, kurių chloridai arba sulfatai metiloranžo atžvilgiu yra neutralūs, galima nustatyti, jų oksidus, hidroksidus arba karbonatus tirpinant titruotos druskos arba sieros rūgšties perteklyje. Rūgšties perteklius nutitruojamas natrio karbonato arba hidroksido tirpalu (metiloranžas) ir apskaičiuojamas metalo kiekis medžiagoje.

Metodas tinka tik grynoms medžiagoms analizuoti. Nepatartina vartoti rūgštį mažesnio normalingumo kaip 0,1.

91. Šarminių metalų sulfatai

Sulfatas nusėdinamas bario hidroksido tirpalo pertekliumi:

$$Na_2SO_4 + Ba(OH)_2 = BaSO_4 + 2NaOH.$$

Bario sulfatas nusėda ir pasidaro sulfatui ekvivalentinis šarminio metalo hidroksido kiekis. Bario hidroksido perteklius nusėdinamas, leidžiant tirpalan anglies dioksidą:

$$Ba(OH)_2 + CO_2 = BaCO_3 + H_2O.$$

Natrio hidroksidas virsta ekvivalentiniu karbonato kiekiu:

$$2NaOH + CO_2 = Na_2CO_3 + H_2O.$$

Tuo būdu šarminio metalo sulfatas yra paverčiamas ekvivalentiniu karbonato kiekiu, kuris ir nutitruojamas.

Darbo eiga. Analizuojamos medžiagos pasveriama tiek, kad joje būtų apie 0,2 gr SO_3. Ištirpinama vandenyje 100 ml matavimo kolbutėje ir pridedama 25 ml šalto, sotaus bario hidroksido tirpalo (perteklius). Praskiedžiama iki žymės ir sumaišoma. Nusėdus nuosėdoms, paimama pipete 50 ml tirpalo į Erlenmeyer'io kolbą ir 10—15 min šildant leidžiamas anglies dioksidas. Po to užvirinama:

$$Ba(HCO_3)_2 = BaCO_3 + H_2O + CO_2.$$

Ataušintas tirpalas perpilamas į 100 ml matavimo kolbutę, praskiedžiamas šviežiai išvirintu ir ataušintu vandeniu (be CO_2) iki žymės ir gerai sumaišomas. Nusistojus nuosėdoms, atsargiai imama pipete 25—50 ml skaidraus tirpalo ir titruojama druskos rūgštimi (metiloranžas).

Duomenų apskaičiavimas. 1. Medžiagos paimta a gr, ištirpinta 100 ml ir paimta (CO_2 leisti) 50 ml tirpalo ($\frac{a}{2}$). Po CO_2 leidimo vėl praskiesta iki 100 ml ir titravimui paimta 25 ml ($\frac{a}{2.4}$). HCl suvartota V ml N normalingumo. Nustatomos medžiagos gram-ekvivalentas A gr. Ieškomas kiekis nuošimčiais bus:

$$V.N.\frac{100}{50}\cdot\frac{100}{25}\cdot\frac{A}{1000}\cdot\frac{100}{a}\ \%.$$

2. Jei analizei paimtas N_1 normalingumo tirpalas, tad jo tūris (X) surandamas iš šios lygybės:

$$X.N_1. = V.N.\frac{100}{50}\cdot\frac{100}{25};\quad X = \frac{8.V.N}{N_1}\ \text{ml}.$$

VIII SKYRIUS

OKSIDIMETRIJA

92. Oksidimetrijos supratimas ir klasifikacija

Šiuo bendru vardu turėtų būti vadinami visi titravimo metodai, pagrįsti oksidacijos-redukcijos reakcijomis. Tačiau grynai praktiškais sumetimais oksidimetrija vadinsime tik tuos metodus, kuriuose viena iš reaguojančių medžiagų yra kalio permanganato arba bromato tirpalas. Pagrindinės reakcijos yra šios:

$$MnO_4^- \longrightarrow Mn^{++}\,;\; BrO_3^- \longrightarrow Br\ .$$

Yra žinoma ir tokių reakcijų, kur permanganato ionas virsta mangano trioksidu:

$$MnO_4^- \longrightarrow Mn_2O_3.$$

Pirmuoju atveju permanganatas yra penkiaekvivalentinis, antruoju keturiaekvivalentinis, o bromatas šešiaekvivalentinis. Kai kuriuose vadovėliuose taip suprasta oksidimetrija dar skirstoma į permanganatometriją ir bromatometriją. Reikia tačiau neužmiršti, kad jodometrija ir titanometrija yra taip pat plačiau suprastos oksidimetrijos atskiri skyriai.

Oksidimetrijos metodais galima nustatyti tas medžiagas, kurios lengvai oksiduojasi. Titruojant permaganatu, indikatorius nevartojamas, nes patsai MnO_4^- yra spalvotas, ir jo perteklių nesunku pastebėti.

Kalio permanganatas nėra patvarus pilna ta žodžio prasme, todėl jis netinka štandartiniam tirpalui gaminti. Štandartinis tirpalas gaminamas iš natrio oksalato, kuriuo nutitruojamas kalio permanganatas.

Kalio bromatas yra patvarus ir lengvai gaunamas grynas, todėl iš jo gaminamas štandartinis tirpalas. Titruojant bromatu, reikia vartoti indikatorius, nes patsai bomatas yra bespalvis. Indikato-

riais vartojami metiloranžo arba indigo tirpalai, nes jis susiardo, pridėjus bromato perteklių, ir nustoja spalvos (nusišeria). Titravimo metu pasidaro bromidų (Br^-), kurie su bromato perteklium, esant palaidų rūgščių, atpalaiduoja bromą:

$$BrO_3^- + 5Br^- + 6H^+ = 3H_2O + 6Br.$$

Atsipalaidavęs bromas suoksiduoja ir nuspalvina indikatorių. Iš pasakyto aišku, kad oksidimetrijoje vartojamus indikatorius reikia visai kitaip suprasti, kaip neutralinimo metoduose. Daugelis oksidavimo reakcijų vyksta palengva, todėl kai kurie nustatymai reikalauja daugiau laiko, negu neutralinimo metode.

93. Štandartinio oksalato ir titruoto permanganato tirpalo pagaminimas

N a t r i o o k s a l a t a s. Štandartinis natrio oksalato tirpalas pagaminamas iš grynos išdžiovintos druskos. Turimo natrio oksalato grynumas patikrinamas kokybiškai. Dažniausiai pasitaikančios priemaišos būna kalio ir kalcio chloridai bei sulfatai. Negryna druska išvaloma perkristalinant. Tam tikslui šaltas prisotintas $Na_2C_2O_4$ tirpalas perfiltruojamas, filtratas nugarinamas iki $\frac{1}{10}$ tūrio ir ataušinamas. Išsiskyrę $Na_2C_2O_4$ kristalai nufiltruojami ir perplaunami šaltu vandeniu. Jei gautieji kristalai būtų dar negryni, tad kristalinimas pakartojamas. Grynos druskos pasveriama 2—3% didesnis kiekis, negu reikalinga. Sveriama pastovaus svorio sveriamajame stiklelyje arba tiglyje ir išdžiovinama prie 100—105° iki pastovaus svorio. Pasvertas $Na_2C_2O_4$ kiekis ištirpinamas reikiamame vandens tūryje matavimo kolboje ir apskaičiuojamas tirpalo normalingumas, laikant natrio oksalatą diekvivalentiniu. Štandartinis tirpalas gaminamas 0,04—0,1 normalingumo. Besimokinantiems titruoti patartina gaminti 0,03—0,04 normalingumo tirpalus.

K M n O $_4$. Kalio permanganato tirpalas gaminamas tokio maždaug normalingumo, kaip štandartinis tirpalas. Reikiamas $KMnO_4$ kiekis ištirpinamas vandenyje tamsaus stiklio inde. $KMnO_4$ gramekvivalentas = 31,606 gr. Taip paruoštas tirpalas laikomas keletą dienų ir po to jo normalingumas nustatomas, titruojant štandartiniu natrio oksalato tirpalu, kaip yra aprašyta 94 psk., nustatant $KMnO_4$.

Permanganato (iš dalies ir oksalato) tirpalo normalingumas nėra pastovus, ypač, jei jis laikomas šviesoje. Pastarasis pamažu oksiduoja vandenyje buvusias organines medžiagas ir dujų pėdsakus. Dėl tos priežasties laukiama keletą dienų, kad oksidacija tirpale visiškai pasibaigtų.

$KMnO_4$ visada turi MnO_2 priemaišų, kurios katalitiškai skaldo permanganatą. Norint turėti ilgesniam laikui pastovesnį $KMnO_4$ tirpalą, jis palaikomas 1—2 savaites ir perfiltruojamas per stiklinį filtrą, kad būtų pašalintas MnO_2. Po to nustatomas jo normalingumas.

94. Permanganatai

Kalio permanganatas, lygiai kaip ir kiti permanganatai, nutitruojamas štandartiniu oksalato tirpalu, jei jame yra palaidos sieros rūgšties:

$$2MnO_4^- + 5C_2O_4^{--} + 16H^+ = 2Mn^{++} + 10CO_2 + 8H_2O.$$

Oksalato oksidavimo reakcija kambario temperatūroje vyksta labai palengva. Mangano ionai — Mn^{++} veikia čia kaip katalizatorius ir pagreitina reakciją. Dėl tos priežasties pradedama titruoti šiltas tirpalas. Pasigaminus Mn^{++}, reakcija vyksta jau ir kambario temperatūroje.

Darbo eiga. Turimas permanganato tirpalas praskiedžiamas 100 ml matavimo kolbutėje iki žymės, gerai sumaišomas ir jo pripilama biuretė. Į Erlenmeyer'io kolbutę paimama pipete 20—25 ml štandartinio oksalato tirpalo ir pridedama 10—12 ml prask. (1 : 4) sieros rūgšties. Parūgštintas štandartinis tirpalas pašildomas iki 70—80° ir titruojamas permanganatu iki silpnai rausvos spalvos.

Daroma ir kitaip. Į šaltą parūgštintą oksalato tirpalą įpilama iš biuretės apie 0,5 ml permanganato tirpalo. Maišoma (judinant kolbutę) ir šildoma, kol pradingsta spalva. Po to titruojama iki silpnai rausvos spalvos. Kalio permanganato tirpalas pilamas po truputį ir vis maišomas oksalatas, kad vienoje tirpalo dalyje nesusirinktų daug MnO_4^-. Susirinkus daug MnO_4^-, nebeužtenka sieros rūgšties (H^+) ir, vietoje Mn^{++}, pasidaro MnO_2 nuosėdos arba atsiranda ruda spalva. Atsiradus nuosėdoms arba parudavus tirpalui, titravimą tenka pradėti iš naujo.

Duomenų apskaičiavimas. Štandartinio oksalato tirpalo paimta V ml N normalingumo. Analizuojamo permanganato

N_1 normalingumo tirpalas praskiestas iki 100 ml. Titravimui suvartota V_1 ml.

Ieškomas permanganato tirpalo tūris (X) surandamas iš lygybės:

$$X \cdot N_1 = \frac{V}{V_1} \cdot N \cdot 100 \text{ (žiūr. 66 psk.).}$$

95. Oksalatai

Oksalo rūgšties arba oksalato tirpalas titruojamas žinomo normalingumo permanganato tirpalu:

$$5H_2C_2O_4 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 =$$
$$= K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 10CO_2 + 8H_2O.$$

Darbo eiga. Analizuojamos medžiagos pasveriama tiek, kad, ištirpinus ją 100 ml, būtų gautas tirpalas maždaug tokio normalingumo, kaip turimas permanganatas. Pasvertoji medžiaga ištirpinama 100 ml matavimo kolbutėje. Tirpalas praskiedžiamas iki žymės ir gerai sumaišomas. Paimama pipete 20—25 ml paruošto tirpalo ir supilama į 100 ml Erlenmeyer'io kolbutę. Pridedama 10—12 ml praskiestos (1 : 4) sieros rūgšties ir titruojama permanganato tirpalu, kaip yra aprašyta 94 psk.

96. Vandenilio peroksidas

Vandenilio peroksido praskiestas ir sieros rūgštimi parūgštintas tirpalas titruojamas kalio permanganato tirpalu:

$$5H_2O_2 + 2KMnO_4 + 4H_2SO_4 = 2KHSO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O + 5O_2.$$

Darbo eiga. Jei analizuojamas tirpalas yra koncentruotas, tad jis pirmiausia praskiedžiamas matavimo kolboje maždaug iki decinormalinio. Jei analizuojamas praskiestas tirpalas, tad jis tiesiog imamas titravimui.

Paimama pipete 20—25 ml analizuojamo tirpalo Erlenmeyer'io kolbon ir pripilama 30—40 ml vandens. Pridedama 25—20 ml praskiestos (2N) sieros rūgšties. Šaltas tirpalas titruojamas kalio permanganato $(\frac{N}{10})$ tirpalu, iki tirpalas ims darytis rausvas. Pagal suvartotą permanganato tirpalo kiekį apskaičiuojama vandenilio peroksido koncentracija. 1 ml $\frac{N}{10}$ permanganato atitinka 0,0017008 gr vandenilio peroksido. H_2O_2 gram-ekvivalentas = 17,008 gr.

97. Nitritai

Permanganatas rūgščiame tirpale oksidina nitritus iki nitratų. Reakcija vyksta palengva. Be to, atsipalaiduoja azoto dalis. Dėl šių priežasčių sunku gauti tikslių duomenų, ypač titruojant permanganatu, o ne atvirkščiai. Titravimo reakija išreiškiama lygtimi:

$$5NO_2^- + 6H^+ + 2\,M_nO_4^- = 5NO_3^- + 2M_n^{++} + 3H_2O.$$

Šarminių metalų nitritai yra diekvivalentiniai.

Darbo eiga. 20 ml $\frac{N}{10}$ permanganato tirpalo supilama į didelę kolbą, pridedama 15—20 ml prask. (4N) sieros rūgšties ir pripilama 200—250 ml vandens. Vartojant titravimui kitokio normalingumo permanganatą, reikia ir pridedamo vandens kiekį atitinkamai pakeisti. Praskiestas permanganato tirpalas titruojamas prask. nitrito tirpalu, kol pradingsta nusidažymas. Titravimo pabaigoje tirpalas stipriai maišomas ir tik po truputį (lašais) pilamas nitritas.

98. Geležies nustatymas pagal Marquerit'o metodą

Sieros rūgštimi parūgštintas geležies sulfato tirpalas redukuojamas cinku arba sieros vandeniliu:

$$Fe_2(SO_4)_3 + Zn = 2FeSO_4 + ZnSO_4;$$

$$Fe_2(SO_4)_3 + H_2S = 2FeSO_4 + H_2SO_4 + S.$$

Pasidariusi dvivalentė geležis nutitruojama kalio permanganato tirpalu:

$$10FeSO_4 + 8H_2SO_4 + 2KMnO_4 =$$
$$= 5Fe_2(SO_4)_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O.$$

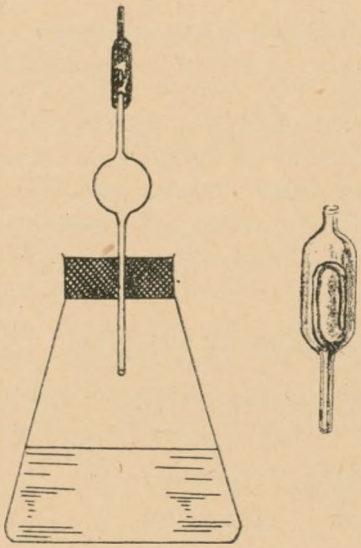
Geležis yra vienekvivalentinė, o jos sulfatas — diekvivalentinis. Metodas yra tikslus. Vienintelis jo nepatogumas yra tas, kad jam kliudo chloridai. Permanganatai reaguoja su druskos rūgštimi ir atsipalaiduoja chloras:

$$2KMnO_4 + 16HCl = 2KCl + 2MnCl_2 + 5Cl_2 + 8H_2O.$$

Darbo eiga. Analizuojamos medžiagos pasveriama tiek, kad joje būtų apie 0,2 gr geležies. Visa tai ištirpinama vandenyje arba pusiau vandeniu praskiestoje sieros rūgštyje. Jei medžiaga netirpsta sieros rūgštyje, tad ji ištirpinama druskos rūgštyje ir, garinanat su rūgšties pertekliumi, išvaroma druskos rūgštis. Jei analizuojamoji medžiaga turi chloridų, tad reikia juos (HCl) taip pat

pašalinti, garinant su sieros rūgštimi. Vienu ar kitu būdu gautas geležies sulfato tirpalas redukuojamas ir titruojamas.

Redukavimas cinku. Geležies sulfato tirpalas supilamas 200 ml talpos Erlenmeyer'io kolbon ir praskiedžiamas iki 60—70 ml. Po to pridedama 3—5 ml konc. sieros rūgšties ir 0,2—0,3 gr gryno smulkaus cinko. Kolba užkemšama kamščiu su jame įstatytu ventiliu (36 fig.). Ventilis padaromas, išilgai įpiovus guminę žarnelę ir ją užkimšus stikline lazdele. Dar geresni yra stikliniai ventiliai, į juos pilama natrio hidrokarbonato tirpalo. Ventilis rekalingas tam, kad, šildant tirpalą, galėtų išeiti oras ir vandens garai, bet negalėtų patekti oro deguonis. Mat, deguonis oksiduoja Fe^{++} iki Fe^{+++}. Po to šildoma ant vandens tynės, kol cinkas ištirpsta ir tirpalas tampa beveik bespalvis. Tuojau po to išimamas kamštis ir viskas nutitruojama kalio permanganatu.



36 fig.

Redukavimas sieros vandeniliu. Turimas tirpalas supilamas kolbon ir pridedama 2—3 ml konc. sieros rūgšties. Tirpalas praskiedžiamas iki 60—70 ml ir leidžiamas sieros vandenilis, kol pradingsta ruda Fe^{+++} spalva (apie 10 min). Po to tirpalan leidžiama CO_2 ir šildoma. CO_2 srovė leidžiama tol, kol atsipalaiduojančios iš kolbos dujos neberodo H_2S reakcijos, t. y. nebenudažo drėgno, švino acetate įmirkyto, popierėlio juoda ar pilka spalva (PbS). Anglies dioksidas išstumia iš tirpalo sieros vandenilį ir kartu apsaugo redukuotą geležį nuo oksiduojančio oro deguonies veikimo. Likęs tirpale sieros vandenilis taip pat titruotųsi su permanganatu. Po to, neišjungiant CO_2 srovės, nutitruojama kalio permanganato tirpalu. Duomenys apskaičiuojami panašiai, kaip yra 66 psk. aprašyta.

99. Kalcio druskos

Kalcis nusėdinamas natrio oksalatu acto rūgštimi parūgštintame tirpale. Oksalato perteklius nutitruojamas kalio permanganatu.

Darbo eiga. Analizuojamos medžiagos pasveriama tiek, kad joje būtų apie 0,2—0,3 gr kalcio. Pasvertoji medžiaga ištirpinama vandenyje. Jei medžiaga netirpsta vandenyje, tad ištirpinama galimai mažesniame acto arba druskos rūgšties kiekyje. Tirpalas suplaunamas į 100 ml matavimo kolbutę, praskiedžiamas iki bruožo ir gerai sumaišomas. Vienon biuretėn pripilama paruošto tirpalo, o kiton $\frac{N}{10}$ natrio oksalato. Abi biuretės pritvirtinamos arti viena kitos taip, kad iš jų tirpalai galėtų tuo pačiu laiku tekėti 200 ml talpos stiklinėn.

Stiklinėn įpilama 10 ml 2—N amonio acetato tirpalo, 1 ml konc. acto rūgšties ir silpnai užvirinama. Į verdantį tirpalą pilama iš abiejų biurečių po 25 ml tirpalo. Tuo būdu atsiradęs kalcio oksalatas būna stambių, lengvai nufiltruojamų, kristalų pavidalu. Po to pripilama (pradžioje pamažu) dar 25 ml oksalato tirpalo (perteklius!) ir pašarminama, pridedant 2 ml konc. amoniako. Kai tirpalas ataušta, jis supilamas per piltuvėlį 250 ml matavimo kolbutėn. Stiklinė išplaunama kolbutėn (čia ne taip svarbu, kad visos nuosėdos į ją patektų). Kolbutėn supiltas tirpalas praskiedžiamas iki žymės, gerai sumaišomas ir filtruojamas per sausą filtrą. Filtratas renkamas sauson stiklinėn arba kolbon. Jei pirmosios filtrato dalys būtų drumstos, jos išpilamos lauk.

100 ml filtrato tuojau paimama pipete kiton kolbon ar stiklinėn ir pridedama 20 ml 20% sieros rūgšties tirpalo. Pašildoma iki 60—70°, ir oksalato perteklius nutitruojamas $\frac{N}{10}$ permanganato tirpalu.

Duomenų apskaičiavimas. Medžiagos paimta a gr, ištirpinta 100 ml kolbutėje ir iš jos paimta 25 ml. Po nusėdinimo praskiesta iki 250 ml, iš kurių titravimui paimta 100 ml. Oksalato pridėta V ml N normalingumo. Permanganato suvartota V_1 ml N_1 normalingumo. Kalcio druskos gram-ekvivalentas A.

Nustatomos medžiagos kiekis nuošimčiais bus:

$$(V.N.\frac{100}{250} - V_1.N_1)\ \frac{250}{100} \cdot \frac{100}{25} \cdot \frac{A}{1000} \cdot \frac{100}{a}\ \%.$$

100. Standartinio kalio bromato tirpalo pagaminimas

Pirmiausia reikia patikrinti turimo kalio bromato grynumą. Tam tikslui paimama 5 ml 1% tirpalo, pridedama 4 ml 2N sieros

rūgšties ir 1—2 lašai metiloranžo tirpalo. Jei dvi minutes tirpalas nenustoja spalvos, tad galima būti tikram, kad bromatas yra grynas. Jei tirpalas tuojau nustoja spalvos, tai tas rodo, kad bromatas turi bromido. Negryna druska valoma perkristalinant ją karštame vandenyje, kaip yra 93 psk. aprašyta, paruošiant oksalato tirpalą. Perkristalinta druska vėl patikrinama. Gryna druska susmulkinama ir išdžiovinama prie 130—170° iki pastovaus svorio. Kalio bromatas džiovinamas per 180°, skyla. $KBrO_3$ gram-ekvival. = 27,84 gr. 2,784 gr išdžiovintos druskos ištirpinę matavimo kolboje 100 ml vandens, turėsime $\frac{N}{10}$ tirpalą. Kalio bromato tirpalas yra ilgą laiką patvarus. Indikatoriumi vartojamas toks pat metiloranžo tirpalas, kaip ir neutralinimo metoduose.

101. Stibio, arseno ir alavo druskos

Stibis ir arsenas turi būti trivalenčiai, o alavas dvivalentis. Kalio bromatas oksiduoja stibį ir arseną iki penkiavalenčių, o alavą iki keturiavalenčio:

$$3SbCl_3 + KBrO_3 + 6HCl = 3SbCl_5 + KBr + 3H_2O;$$

$$3SnCl_2 + KBrO_3 + 6HCl = 3SnCl_4 + KBr + 3H_2O.$$

Į titruojamus tirpalus pridedama metiloranžo. Kai tik bromatas suoksiduoja metalo ionus, jo perteklius reaguoja su anksčiau atsiradusiu bromidu (oksiduoja):

$$KBrO_3 + 5KBr + 6HCl = 6KCl + 3H_2O + 6Br.$$

Atsipalaidavęs bromas oksiduoja metiloranžą, ir tirpalas nustoja spalvos. Iš šio reiškinio ir sprendžiama apie titravimo pabaigą. Titruojamus tirpalus reikia visą laiką maišyti, kad atskirose tirpalo dalyse negalėtų susirinkti bromato perteklius, nuspalvinantis indikatorių. Sn^{++} patartina titruoti CO_2 atmosferoje, kad jis būtų apsaugotas nuo oksiduojančio oro deguonies veikimo.

Darbo eiga. Į analizuojamąjį tirpalą pilama tiek konc. druskos rūgšties, kad tirpale druskos rūgšties koncentracija pasidarytų 2N. Į parūgštintą tirpalą pridedama 2—3 lašai metiloranžo ir titruojama štandartiniu bromato tirpalu, kol pradingsta raudonas nusidažymas. Tirpalas visą laiką maišomas. Prieš titravimo pabaigą bromato tirpalas pilamas lašais. Stibio, arseno, alavo arba jų druskų kiekis apskaičiuojamas pagal suvartotą bromato kiekį.

IX SKYRIUS
JODOMETRIJA

102. Jodometrijos supratimas ir indikatoriai

Jodometrijoje titruojama jodo tirpalu. Pagrindinė jodometrijos reakcija yra:

$$J^0 \longrightarrow J^-.$$

Šioje reakcijoje jodas yra vienekvivalentinis. Jodas mažai tirpsta vandenyje, bet gerai tirpsta jodidų, ypač KJ, tirpale. Štandartine medžiaga vartojamas palaidas jodas, nes jį nesunku pagaminti gryną. Štandartinis tirpalas paruošiamas, ištirpinant jodą kalio jodido tirpale. Palaidas jodas (J^0), virsdamas jodo ionu (J^-), oksiduoja. Jodometrijos, kaip ir kitais oksidimetrijos, metodais galima nustatyti tas medžiagas, kurios lengvai oksiduojasi. Jodo tirpalai yra spalvoti. Vartojant palyginti koncentruotus tirpalus galima titruoti be indikatoriaus. Reakcijos pabaiga nustatoma, atsiradus spalvoto jodo tirpalo pertekliui. Titruojant praskiestais tirpalais, krakmolo tirpalas vartojamas indikatoriumi.

K r a k m o l a s. Tinkamiausias indikatorius palaidam jodui yra krakmolo tirpalas (kleisteris). Jodas nudažo kleisterį intensyviai mėlyna spalva. Titruojant tirpalus, ne silpnesnius kaip $\frac{N}{20}$, galima apsieiti ir be indikatoriaus, nes patsai jodo tirpalas yra spalvotas. Jei titruojamas tirpalas spalvotas, tad jo jau nebegalima titruoti be indikatoriaus.

Į indikatoriaus jautrumą turi įtakos alkoholis. Jei tirpale yra nemažiau kaip 25% alkoholio, indikatorius jau tampa nebe jautrus. Jei tirpale yra 50% alkoholio, indikatoriaus jau visai nebegalima vartoti, nes jis, esant jodui, nebenusidažo.

Indikatoriaus veikimas, kitaip tariant, jodo krakmolo reakcija įvairiai aiškinama. Vieni mano, kad ta intensyvi mėlyna spalva

priklauso junginiui — $(C_{24} . H_{40} . O_{20} . J)_4 . HJ$. Šios teorijos naudai kalba faktas, kad jodo krakmolo reakcija nevyksta (spalva neatsiranda), jei tirpale nėra HJ ar kurio nors jodido, nors ir minimaliu kiekiu. Šios tariamos vienbazės rūgšties kalio druskai priskiriama formulė — $(C_{24}H_{40}O_{20}J)_4JK$. Labai praskiedus šios druskos tirpalą, mėlyna spalva pradingsta, kaip manoma, dėl disociacijos:

$$(C_{24}H_{40}O_{20}J)_4 . JK \rightleftarrows 4C_{24}H_{40}O_{20}J + KJ.$$

Į nuspalvintą tirpalą (tik praskiedimu) pridėjus kalio jodido, spalva vėl atsiranda, nes, padidėjus KJ koncentracijai, reakcija vyksta atgal ir vėl pasigamina spalvotų $(C_{24}H_{40}O_{20}J)_4 . JK$ molekulių.

Pastaruoju laiku jodo krakmolo reakcija aiškinama adsorbcijos junginio (jodas + krakmolas) atsiradimu. Stechiometrijos taisyklės tariamam junginiui netaikomos ir pastovi formulė nepriskiriama.

Krakmolo tirpalo paruošimas. 0,4—0,5 gr krakmolo išplakama keliuose ml šalto vandens ir supilama į 100 ml verdančio vandens. Pavirinus 2—3 minutes, nufiltruojama per sulankstytą filtrą. Kadangi krakmolo tirpalas (kleisteris) labai lėtai filtruojasi, tai nefiltruotą tirpalą galima palikti nusistoti. Nuosėdoms nusistojus, tirpalas nupilamas. Paruoštas tirpalas laikomas geru, kai jis, praskiestas su jodo tirpalo vienu lašu, nusidažo švaria mėlyna spalva.

Paruoštas tirpalas nėra patvarus. Jį galima vartoti tik ligi dviejų trijų savaičių. Tirpalo patvarumui padidinti jis kartais sterilizuojamas, pridedant NaCl, $ZnCl_2$, $CaCl_2$, salicilo rūgšties ir kitu medžiagų. Kadangi šios medžiagos ne visada būna indiferentės titruojamiems tirpalams, tai praktiškai retai kada jomis sterilizuojama. 20 ml titruojamo tirpalo reikia imti 0,5 — 2 ml indikatoriaus.

Kiti indikatoriai. Be krakmolo, jodometrijoje indikatoriais dar vartojami: benzolas, chloroformas, anglies tetrachloridas, anglies disulfidas ir kiti skysčiai. Visi jie su vandenu nesimaišo ir tirpina palaidą jodą, nusidažydami raudonai violetine spalva. Ši spalva ir yra palaido jodo požymis. Vis dėlto, praktiškai šie indikatoriai retai tevartojami, nes titravimas su jais ilgai užtrunka. Mat, pridėjus tirpalo, kiekvieną kartą reikia plakti, kad iš indikatoriaus būtų ekstraguotas jodas. Titruojama kolbose, užkemšamose pritrintais kamščiais, kad plakamas tirpalas netykštų. Be to, tirpalą suplakus, reikia laukti, kol indikatorius nusistoja kolbos dugne,

kur ir pamatoma ištirpusio jodo spalva. Iš pasakyto aišku, kad daug patogiau yra vartoti indikatorių krakmolą, negu kitus suminėtus skysčius.

Jei titruojamas tirpalas yra tiek spalvotas (mėlynas, žalias, violetinis), kad nebematyti jodo-krakmolo spalvos, tad dirbama dažnaiusiai su chloroformu.

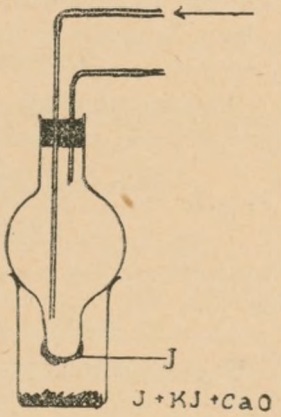
103. Standartinio jodo ir titruoto tiosulfato tirpalo pagaminimas

Jodometrijoje vartojamas indikatorius pasižymi jautrumu. Tas įgalina dirbti su labai praskiestais tirpalais. Standartinį jodo tirpalą galima vartoti $\frac{N}{40}$ normalingumo. Tirpalas ruošiamas, ištirpinant jodą kalio jodido tirpale. Perkami jodo kristalai retai būna gryni, todėl jie valomi sublimuojant.

Jodo valymas. 3—4 gr jodo sutrinama su 0,5—1 gr kalio jodido. Tuo būdu su juo reaguoja jode pasitaikančios chloro arba bromo priemaišos:

$$Br + KJ = J + KBr.$$

Į kalio jodido ir jodo mišinį pridedama 1—2 gr kalcio oksido, vandeniui sugerti, ir visa tai sudedama 200—300 ml sauson be snapelio stiklinėn. Stiklinė uždengiama apvaliu dugnu kolba, kuri padaroma kartu ir šaldytuvu (37 fig.). Iešmelių kryptimi paleidžiama šalto vandens srovė, o stiklinė atsargiai pašildoma (ant tinklelio). Jodas sublimuoja ir susirenka prie kolbos dugno. Stiklinei ataušus, sublimavęs jodas suplota stikline lazdele nukrapštomas į sveriamąjį stiklelį.



37 fig.

Standartinio tirpalo pagaminimas. Į sveriamąjį stiklelį įpilama apie 4 gr gryno kalio jodido baltų (ne gelsvų) kristalų ir pasveriama. Į pasvertą stiklelį (su KJ) įdėdama 2–3 gr sublimuoto jodo. Stiklelis uždaromas ir sukrečiamas, kad jodas susimaišytų su kalio jodidu. Po to vėl pasveriama. Svorių skirtumas ir bus pasverto jodo kiekis. Pasvėrus jodą, atidaromas stiklelis ir greit, įpylus kelis ml vandens, vėl uždaromas. Po to palaukiama, kol jodas ištirpsta (KJ_3). Tirpalas supilamas 500 ml ma-

tavimo kolbon pro piltuvėlį. Stiklelis greitai išplaunamas (kolbon), vartojant kiek galima mažiau vandens. Kai tik kolbon suplautas kalio jodidas ir jodas visiškai ištirpsta (jei stiklelyje neištirpo), praskiedžiama iki žymės ir, gerai sumaišius, perpilama tuo pačiu tirpalu perplautan tamsaus stiklo indan. Tirpalo normalingumas apskaičiuojamas, laikant jodo gram-ekvivalentą lygiu 126,92 gr.

Jodas gerai tirpsta tik konc. KJ tirpale, todėl tirpalą galima praskiesti, tik visiškai jodui ištirpus. Paruoštas štandartinis tirpalas po kelių savaičių ima jau žymiai keisti normalingumą, nes jodas pamažu oksiduojasi arba išgaruoja. Ilgesnį laiką tveria tirpalas, laikomas tamsoje ar bent tamsaus stiklo inde.

Tiosulfato tirpalo paruošimas. Tiosulfato tirpalas ruošiamas maždaug tokio pat normalingumo, kaip jodo štandartinis tirpalas. Reikalingas kristalinio natrio tiosulfato — $Na_2S_2O_3 . 5H_2O$ kiekis apskaičiuojamas, turint galvoje, kad druskos molekulė yra vienekvivalentinė. Apskaičiuotas medžiagos kiekis pasveriamas techniškomis svarstyklėmis ir ištirpinamas išvirintame ir ataušintame vandenyje (be CO_2) reikiamo didumo inde. Druskai ištirpus, tirpalas gerai sumaišomas. Paruošto tirpalo normalingumas tiksliai nustatomas, titruojant jį štandartiniu jodo tirpalu. Titravimas kartojamas, kol lygiagrečiai duomenys sutampa iki 0,03 ml. Titruojama taip, kaip yra 104 psk. aprašyta, titruojant tiosulfatą. Iš suvartoto jodo tirpalo kiekio apskaičiuojamas tiosulfato normalingumas .

Paruoštas tiosulfato tirpalas nėra ilgai patvarus. Veikiamas anglies dioksido atpalaiduoja sierą ir pavirsta sulfitu:

$$Na_2S_2O_3 + 2H_2CO_3 = 2NaHCO_3 + H_2S_2O_3;$$

$$H_2S_2O_3 = H_2SO_3 + S.$$

Titruojamas sulfitas suvartoja daugiau jodo, nes yra diekvivalentis:

$$H_2SO_3 + J_2 + H_2O = 2HJ + H_2SO_4.$$

Dėl tos priežasties tiosulfato tirpalo normalingumas, kaip sakoma, didėja.

104. Tiosulfatai

Tiosulfato tirpalas titruojamas štandartiniu jodo tirpalu:

$$J_2 + 2Na_2S_2O_3 = Na_2S_4O_6 + 2NaJ;$$

$$J_2 + 2S_2O_3^{--} = S_4O_6^{--} + 2J^-.$$

Darbo eiga. 20—25 ml tiosulfato tirpalo paimama pipete į 100 ml kolbutę. Pridedama 2—3 ml indikatoriaus ir iš biuretės pilamas jodo tirpalas, kol nebepradingsta mėlyna spalva. Titruojamo tirpalo normalingumas, jo tūris arba nutitruotos medžiagos kiekis apskaičiuojamas pagal suvartotą jodo tirpalo kiekį (pan., kaip 66 psk.). Tiosulfato ionai yra vienekvivalentiniai.

105. Jodas

Jodo tirpalas titruojamas natrio tiosulfatu. Analizuojant kietą jodą, jis ištirpinamas kalio jodido tirpale, kaip yra 103 psk. aprašyta. Koncentruoti jodo tirpalai šiek tiek oksiduoja krakmolą ir jį suardo. Dėl tos priežasties indikatorius pridedamas tik titravimo pabaigoje.

Darbo eiga. Analizuojamas tirpalas praskiedžiamas matavimo kolbutėje, kad jo normalingumas būtų artimas turimo tiosulfato normalingumui. Paimama pipete 20—25 ml praskiesto tirpalo ir titruojama tiosulfatu. Kai tirpalo ruda spalva baigia pranykti, pridedama 2—3 ml indikatoriaus ir titruojama toliau, kol mėlynas nusidažymas išnyksta. Darbo duomenys apskaičiuojami, kaip yra 66 psk. aprašyta.

106. Chromatai ir bichromatai

Chromatai ir bichromatai rūgščiame tirpale oksiduoja jodidus ir atpalaiduoja jodą:

$$2K_2CrO_4 + 16HCl + 6KJ = 2CrCl_3 + 10KCl + 3J_2 + 8H_2O;$$

$$K_2Cr_2O_7 + 14HCl + 6KJ = 2CrCl_3 + 8KCl + 3J_2 + 7H_2O.$$

Reakcija vyksta iki galo, tik esant žymiam kalio jodido pertekliui. Chromas toje reakcijoje redukuojasi iki trivalenčio. Chromo ionai yra intensyvios žalios spalvos. Jie gali maskuoti mėlyną indikatoriaus spalvą. Dėl tos priežasties titruojami labai praskiesti tirpalai, kad chromo koncentracija būtų nežymi.

Darbo eiga. Analizujamos medžiagos pasveriama tiek, kad, ją ištirpinus 100 ml, gautume artimą tiosulfato normalingumui tirpalą. Analizuojamas tirpalas praskiedžiamas 100 ml matavimo kolbutėje. Paimama pipete 20—25 ml tirpalo ir supilama į 200 ml Erlenmeyer'io kolbą. Pridedama 7—10 ml praskiestos (2N) druskos rūgšties ir 1—2 gr ištirpinto vandenyje kalio jodido. Kolbos turinys

sumaišomas ir po kelių minučių praskiedžiamas vandeniu tiek, kad tirpalas (jodo atžvilgiu) būtų nedidesnio kaip $\frac{N}{50}$ normalingumo. Jodas nutitruojamas tiosulfato tirpalu. Krakmolo tirpalo pridedama tik prieš titravimo pabaigą. Nustatomos medžiagos kiekis arba tirpalo tūris apskaičiuojamas pagal suvartoto tiosulfato tirpalo kiekį panašiai, kaip yra aprašyta 66 psk.

K_2CrO_4 yra triekvivalentinis, $K_2Cr_2O_7$ — šešiaekvivalentinis, o CrO_3 — triekvivalentinis.

107. Arsenitai

Silpnai šarminis tirpalas (esant natrio hidrokarbonatui) titruocija eina tirpalu:

$$As_2O_3 + 2J_2 + 4NaHCO_3 = 4NaJ + As_2O_5 + 2H_2O + 4CO_2.$$

Jei $NaHCO_3$ nėra arba jo trūksta, tad vietoje natrio jodido atsiranda HJ. Jodo vandenilis redukuoja penkiavalentį arseną ir reakcija eina atgal:

$$As_2O_5 + 4HJ = 2J_2 + As_2O_3 + 2H_2O.$$

Dėl tos priežasties rūgščiame tirpale negalima nustatyti arsenitų.

Darbo eiga. 0,3 gr medžiagos pasveriama stiklinėje ir šildant ištirpinama 5—10 ml vandens. Į vandenį pridedama apie 0,5 gr kalio hidrokarbonato. Medžiagai ištirpus, stiklinės turinys perpilamas į 100—200 ml matavimo kolbutę. Praskiedžiama iki bruožo ir gerai sumaišoma. Jei analizuoti tirpalą, tad jį reikia matavimo kolboje praskiesti tiek, kad gautųsi artimas jodo tirpalui normalingumas. Iš kolbutės imama pipete 20—25 ml tirpalo į Erlenmeyer'io kolbą ir pridedama 1,5—2 gr natrio hidrokarbonato. Po to pridedama 0,5—1 ml krakmolo tirpalo ir titruojama jodo tirpalu, kol nebepradingsta mėlyna spalva.

Jei analizuoti prask. tirpalą, tad atmatuota jo dalis tiesiog nutitruojama. Duomenys apskaičiuojami, kaip yra 66 psk. aprašyta. As_2O_3 yra keturiaekvivalentinis.

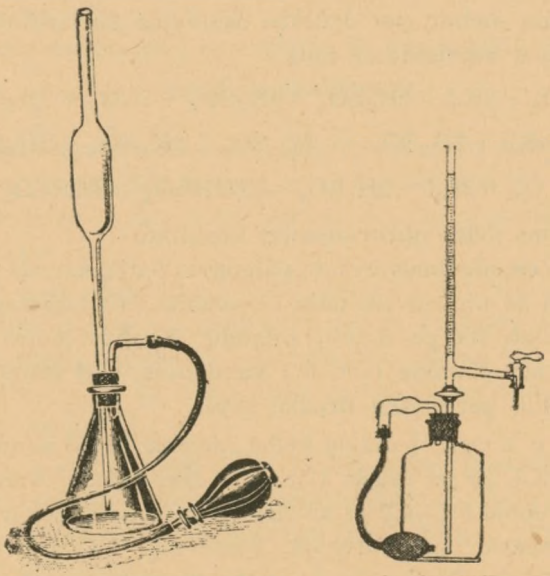
108. Sieros vandenilis

Sieros vandenilis, esant natrio hidrokarbonatui, titruojamas jodu:

$$H_2S + J_2 + 2NaHCO_3 = 2NaJ + S + 2CO_2 + H_2O.$$

Darbo eiga. Į Erlenmeyer'io kolbutę paimama pipete 20—25 ml H_2S tirpalo. Pridedama 1 gr $NaHCO_3$ ir 1—2 ml krakmolo tirpalo. Titruojama jodo tirpalu, kol nebepradingsta mėlyna spalva. Tirpalo normalingumas apskaičiuojamas pagal suvartotą jodo tirpalo kiekį. H_2S yra diekvivalentinis.

Pastaba. Siurbiant tirpalą pipete, dėl sumažėjusio spaudimo (pipetėje) H_2S dalis gali atsipalaiduoti. Todėl patartina pipetę pripildyti pučiant. Tam tikslui indas su tiriamu tirpalu už-



38 fig.

kemšamas mediniu arba guminiu kamščiu dviem skylutėmis. Vienon skylutėn įstatoma pipetė, o kiton—sulenktas stiklo vamzdelis. Pučiant vamzdeliu orą, pipetė arba biuretė pripildoma tiriamo tirpalo (38 fig.).

109. Chloras ir bromas

Chloras ir bromas išstumia jodą iš kalio jodido:

$$Cl_2 + 2KJ = 2KCl + J_2.$$

Atsipalaidavęs ekvivalentinis jodo kiekis nutitruojamas natrio tiosulfato tirpalu.

Darbo eiga. Į didelę Erlenmeyer'io kolbą įpilama apie 100 ml 1% kalio jodido tirpalo ir pridedama 20 ml tiriamo tirpalo.

Tiriamas tirpalas paimamas pipete, kaip 108 psk. pastaboje nurodyta. Išsiskyręs jodas titruojamas tiosulfato tirpalu iki šviesiai gelsvos spalvos. Po to pridedama 1—2 ml krakmolo tirpalo ir titruojama, kol pradingsta mėlyna spalva. Chloro arba bromo vandens koncentracija apskaičiuojama pagal suvartotą tiosulfato tirpalo kiekį. Chloras ir bromas yra vienekvivalentiniai.

110. Perkarbonatai, perboratai ir persulfatai

Šarminių metalų per druskos oksiduoja parūgštintą kalio jodido tirpalą ir atpalaiduoja jodą:

$$K_2C_2O_6 + 2KJ + 2H_2SO_4 = 2K_2SO_4 + 2CO_2 + 2H_2O + J_2;$$

$$2NaBO_3 + 4KJ + 3H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2K_2SO_4 + 2H_3BO_3 + 2J_2;$$

$$Na_2S_2O_8 + 2KJ + 2H_2SO_4 = 2NaHSO_4 + 2KHSO_4 + J_2.$$

Atpalaiduotas jodas nutitruojamas tiosulfatu.

Jodido oksidavimas vyksta palengva, todėl, sumaišius tirpalus, palaukiama 30 min, ir tik tada titruojama. Nustatant persulfatus, galima titruoti tik po dviejų valandų. Analizuojamos medžiagos tirpinamos ataušintame (arti 0^0) vandenyje, kad neatsipalaiduotų deguonis. Šilti perdruskų tirpalai skyla.

Darbo eiga. Į didelę kolbą įpilama 70 ml vandens, pridedama 2 gr KJ, 20 ml prask. H_2SO_4 ir ataušinama. Ataušintan tirpalan pridedama 0,1—0,2 gr analizuojamos medžiagos ir paliekama stovėti kambario temperatūroje. Pastovėjęs tirpalas titruojamas tiosulfato tirpalu. Prieš titravimo pabaigą pridedama 1—2 ml krakmolo tirpalo. Titruojamos medžiagos yra diekvivalentinės.

111. Ca, Sr, Ba, Mg ir Zn peroksidai

Peroksidai rūgščiame tirpale oksiduoja kalio jodidą ir atpalaiduoja jodą:

$$BaO_2 + 4HCl + 2KJ = BaCl_2 + 2H_2O + 2KCl + J_2.$$

Reakcija baigiasi tik po valandos. Atsipalaidavęs jodas nutitruojamas tiosulfato tirpalu, kaip yra 110 psk. aprašyta. Suminėti peroksidai yra diekvivalentiniai.

X SKYRIUS
NUSĖDINIMO METODAI

112. Nusėdinimo metodų supratimas ir štandartinių bei titruotų tirpalų pagaminimas

Visi tūrio analizės metodai, paremti nuosėdų atsiradimu, priklauso šiam skyriui. Šių metodų teorinė pusė primena svorio analizę, nes čia didelį vaidmenį vaidina nuosėdų tirpingumas, adsorbcijos reiškiniai ir t. t.

Beveik kiekvienu atveju vartojamas kitas indikatorius. Daugelis indikatorių yra neorganinės druskos. Jų vartojimas remiasi spalvotų junginių atsiradimu. Kartais titruojama, kol nustoja darytis nuosėdos, t. y. iki pilno nusėdinimo. Tokiu atveju indikatorius nevartojamas.

Svarbiausią šių metodų dalį sudaro argentometrija. Argentometrijoje štandartu vartojamas sidabro nitratas. Šiuo metodu yra nustatomos medžiagos, sudarančios su sidabro ionais sunkiai tirpstančias nuosėdas.

Neutralus $AgNO_3$ tirpalas. Reikalingas kiekis smulkiai sutrinto gryno „pro analysi“ sidabro nitrato išdžiovinama prie 150° iki pastovaus svorio ir ištirpinama matavimo kolboje. Tirpinimui imamas vanduo patikrinamas, kad neturėtų Cl^-. Tirpalo normalingumas apskaičiuojamas, laikant $AgNO_3$ vienekvivalentiniu.

Rūgštus $AgNO_3$ tirpalas. Grynas „pro analysi“ sidabras (skarda ar viela) ištirpinamas uždengtoje stiklinėje, pusiau vandeniu praskiestoje azoto rūgštyje. Visa tai pavirinama, kad būtų suardytas hidro nitritas — HNO_2 ir pašalintos rudos NO_2 dujos. Tirpalas suplaunamas matavimo kolbon, praskiedžiamas iki žymės ir gerai sumaišomas. Tirpalo normalingumas apskaičiuojamas, laikant sidabrą vienekvivalentiniu.

Traukos spintoje, kurioje tirpinamas sidabras, negalima tuo pačiu metu garinti parūgštintų chloridų tirpalų. Patekusieji stiklinėn druskos rūgšties garai sidabro dalį nusėdina AgCl pavidalu. Tuo būdu tirpalas padaromas visiškai netinkamas.

Rūgštus $AgNO_3$ tirpalas iš sidabro lydinių. Turimas sidabro lydinys ištirpinamas, šildant kiek galima mažesniame azoto rūgšties kiekyje:

$$Ag \,.\, Cu + 4HNO_3 = AgNO_3 + Cu(NO_3)_2 + NO + 2H_2O.$$

Lydiniui ištirpus, praskiedžiama vandeniu iki 50 ml ir maišant pilama konc. amoniako, kol atsiradusios nuosėdos vėl ištirpsta:

$$2AgNO_3 + 2NH_4OH = Ag_2O + 2NH_4NO_3 + H_2O;$$

$$Ag_2O + 4NH_4OH = 2Ag(NH_3)_2 \,.\, OH + 3H_2O;$$

$$Cu(NO_3)_2 + 2NH_4OH = Cu(OH)_2 + 2NH_4NO_3;$$

$$Cu(OH)_2 + 4NH_4OH = Cu(NH_3)_4(OH)_2 + 4H_2O.$$

Į taip gautą tirpalą pridedama šviežiai paruošto amonio formiato perteklius. Amonio formiatas paruošiamas, neutralinant skruzdžių rūgštį amonio hidroksidu.

Amoniakinis sidabro nitrato tirpalas, šildomas su amonio formiatu, redukuojasi ir išskiria metalinį sidabrą:

$$2Ag(NH_3)_2OH + HCOONH_4 = 2Ag + CO_2 + 2H_2O + 5NH_3.$$

Varis čia nesiredukuoja ir pasilieka tirpale. Išsiskyrusios smulkios sidabro nuosėdos nufiltruojamos per popierinį filtrą, gerai perplaunamos karštu vandeniu ir išdžiovinamos drauge su filtru. Sausi sidabro milteliai supilami kalkakmenio gabale padaryton duobutėn ir acetileno ar pučiamojo degiklio liepsna sulydomi. Sulydyti galima ir nedideliame porceleniniame tiglyje. Gautieji sidabro žirneliai, jei reikia, nuvalomi ir iš jų pagaminamas, kaip aukščiau aprašyta, rūgštus štandartinis tirpalas.

Iš negryno sidabro nitrato galima čia aprašytu būdu taip pat paruošti rūgštų sidabro nitrato štandartinį tirpalą. Dažniausiai dirbama su $\frac{N}{10}$ sidabro tirpalais. Besimokinantiems titruoti patartina dirbti su $\frac{N}{30} - \frac{N}{50}$ tirpalais.

Chloridas. Grynas „pro analysi“ natrio arba kalio chloridas smulkiai sutrinamas ir platininėje lėkštėje arba tiglyje kaiti-

namas iki pastovaus svorio, kaip yra 22 psk., nustatant chloridus, aprašyta. Reikalingas druskos kiekis pasveriamas uždarame stiklelyje ir ištirpinamas matavimo kolboje (vandenyje). Tirpalo normalingumas apskaičiuojamas, laikant natrio arba kalio chloridus vienekvivalentiniais.

Neturint gryno natrio chlorido, imama paprasta valgomoji druska ir išvaloma. Tam tikslui paruošiamas sotus druskos tirpalas ir perfiltruojamas, kad būtų atskirtos neištirpusios dalys. Į skaidrų tirpalą pridedama konc. HCl ir tuo sumažinamas NaCl tirpingumas. Išsiskyrusieji smulkūs NaCl kristalai nufiltruojami, perplaunami šaltu vandeniu ir kokybiškai patikrinamas jų grynumas. Jei jie pasirodytų negryni, tad dar kartą tokiu pat būdu perkristalinami.

T i t r u o t i t i r p a l a i. Titruoti tirpalai ruošiami maždaug tokio normalingumo, kaip štandartinis tirpalas. NaCl, KCNS arba NH_4CNS reikiamas kiekis pasveriamas techniškomis svarstyklėmis ir ištirpinamas vandenyje. Tirpalas laikomas užkimštame butelyje.

Chlorido tirpalas nutitruojamas Volhardo metodu, o rodanido — kaip 114 psk. aprašyta. Titruojama štandartiniu sidabro nitrato tirpalu.

113. Sidabras ir chloridai pagal Gay-Lussac'o metodą

Štandartiniu sidabro nitrato tirpalu nutitruojami chloridai ir, atvirkščiai, štandartiniu chlorido tirpalu — sidabras. Tiek pirmu, tiek antru atveju titruojama, kol nustoja darytis nuosėdos:

$$Ag^+ + Cl^- = AgCl.$$

D a r b o e i g a. Analizuojamos medžiagos pasveriama tiek, kad, ištirpinus ją 100 ml, būtų gautas tirpalas tokio maždaug normalingumo, kaip štandartas. Medžiaga ištirpinama vandenyje ir suplaunama į 100 ml matavimo kolbutę. Tirpalas praskiedžiamas iki žymės ir sumaišomas. Analizuojant sidabro lydinius, jie ištirpinami prask. azoto rūgštyje.

Praskiesto tirpalo paimama pipete 20—25 ml. Po to titruojama štandartiniu tirpalu. Tirpalas pilamas po 0,5 ml (bent prieš titravimo pabaigą). Po kiekvieno štandarto pridėjimo kolba užkemšama, suplakama ir keletą minučių paliekama, kad nuosėdos nusistotų. Titravimas tęsiamas tol, kol, pridėjus 0,5 ml tirpalo, nebepasidaro AgCl nuosėdų.

Šio pirmo titravimo griežtumas bus tik 0,5 ml. Antrą kartą paimama pipete toks pat tirpalo kiekis ir iš karto pripilama štandarto vienu ml mažiau, negu pirmą kartą. Po to suplakama ir, kai nuosėdos nusistoja, baigiama titruoti, dedant kiekvieną kartą po 0,1 ml štandartinio tirpalo. Tuo būdu antrojo titravimo griežtumas bus 0,1 ml.

Trečią kartą vėl paimama pipete toks pat tirpalo kiekis, kaip ir pirmaisiais dviem kartais, ir į jį iš karto įpilama štandartinio tirpalo 0,2 ml mažiau, negu antrą kartą. Suplakus leidžiama nuosėdoms nusistoti ir baigiama titruoti, pridedant lašais štandartinio tirpalo. Po kiekvieno lašo suplakama ir leidžiama nusistoti. Tatai kartojama, kol pridėtas chlorido lašas nebegamina nuosėdų. Sidabro arba chloro kiekis medžiagoje apskaičiuojamas pagal suvartotą štandarto kiekį, trečiu kartu titruojant, kaip yra 66 psk. aprašyta.

114. Sidabras ir rodanidai pagal Volhard'o metodą

Sidabro ionams reaguojant su rodanido ionais, pasigamina netirpus sidabro rodanidas:

$$Ag^{+} + CNS^{-} = AgCNS.$$

Sidabro rodanidas išsiskiria baltų, varškėtų nuosėdų pavidalu. Rodanido perteklius pastebimas, pridėjus titruojaman tirpalan trivalentės geležies amonio sulfato — $FeNH_4(SO_4)_2$ tirpalo. Trivalentė geležis su CNS^{-} sudaro raudoną, tirpstantį geležies rodanidą — $Fe(CNS)_3$. Praskiestuose tirpaluose geležies rodanidas būna rausvai rudos spalvos. Nustatant sidabrą ir nustatant rodanidą, visada imama biuretėn rodanido tirpalo.

Metodas tinka tiek neutraliems, tiek rūgštiems tirpalams titruoti. Švinas ir gyvsidabris kliudo visais atvejais. Analizuojant sidabro lydinius, kiti sunkieji metalai kliudo tik tada, kai jų esti lydinyje per 50%. Sidabro lydiniai ištirpinami prask. azoto rūgštyje. Sidabras ir CNS^{-} yra vienekvivalentiniai.

Indikatorius. Paruošiama 20% geležies alūno—$Fe.NH_4.(SO_4)_2.12H_2O$ vandeninis tirpalas. Geležies sulfatas hidrolizuojasi ir pasigamina rudo geležies hidroksido — $Fe(OH)_3$ zolis. Dėl tos priežasties tirpalas įgyja rudą spalvą. Spalvotas indikatoriaus tirpalas vartoti netinka. Hidrolizei sulaikyti dedama tir-

palan pusiau vandeniu praskiesta azoto rūgštis, kol pranyksta tamsiai ruda spalva. Geležies hidroksidas ištirpsta azoto rūgštyje. Taip paruoštas beveik bespalvis indikatoriaus tirpalas vartojamas rodanido pertekliui pažinti. Jo imama 2—4 ml kiekvienam nustatymui.

Darbo eiga. Analizuojamas tirpalas praskiedžiamas 100 ml matavimo kolbutėje iki žymės ir gerai sumaišomas. Paimama pipete 20—25 ml sidabro nitrato tirpalo, supilama kolbon arba lėkštėn ir pridedama 2 ml indikatoriaus tirpalo. Titruojama rodanido tirpalu, kol nebeišnyksta rausva spalva. Titravimo metu tirpalas stipriai maišomas, kad nuosėdos susitrauktų (sustambėtų) ir mažiau adsorbuotų $AgNO_3$ molekules.

115. Chloridai pagal Mohr'o metodą

Chlorido tirpalas titruojamas sidabro nitratu:

$$NaCl + AgNO_3 = NaNO_3 + AgCl.$$

Ekvivalentiniam taškui surasti pridedama kalio chromato tirpalo, kuris su sidabro pertekliumi gamina raudonai rudas sidabro chromato — Ag_2CrO_4 nuosėdas:

$$2Ag^+ + CrO_4^{--} = Ag_2CrO_4.$$

Sidabro chromato tirpingumas yra žymiai didesnis, negu AgCl, todėl Ag_2CrO_4 nuosėdos gali pasidaryti tik tada, kai tirpale nebelieka chloro jonų. Sidabro chromato nuosėdos tirpsta rūgštyje, todėl šis metodas tinka tik neutraliems tirpalams titruoti. Šarminiai metalai šiam metodui nekliudo. Jei tirpale yra kitų metalų jonų, tad titruoti negalima. Suprantama, kad šiuo metodu galima nustatyti taip pat ir sidabro kiekį neutraliame tirpale, kai jame nėra kitų metalų (be šarminių) jonų. Titruoti reikia neutraliu chlorido tirpalu.

Darbo eiga. Analizuojamo chlorido tirpalas paruošiamas matavimo kolboje maždaug tokio pat normalingumo, kaip turimas neutralus sidabro nitrato tirpalas. Paimama pipete 20—25 ml tirpalo Erlenmeyer'io kolbon, pridedama dusyk tiek vandens ir 1 ml 5% kalio chromato tirpalo. Titruojama neutraliu sidabro nitrato tirpalu, kol tik nepradingsta silpnai raudonai ruda spalva.

116. Chloridai, bromidai ir jodidai pagal Volhard'o metodą

Halogenido tirpalan pridedama sidabro nitrato tirpalo perteklių:

$$Cl^- + Ag^+ = AgCl.$$

Halogenidui ekvivalentinis sidabro kiekis nusėda. Likęs tirpale sidabras nutitruojamas rodanido tirpalu. Tuo būdu surandamas halogenido prijungtas sidabro kiekis, kuris yra ekvivalentinis pačiam halogenidui.

Šis metodas yra tuo patogus, kad kitų ionų nedideli kiekiai nekliudo, jei tik dirbama su rūgščiais tirpalais.

Darbo eiga. 0,2—0,4 gr analizuojamo chlorido arba 0,4—0,8 gr bromido pasveriama stiklinėje ir ištirpinama vandenyje. Jei analizuojamas tirpalas, tad jo paimama atitinkamas kiekis. Tirpalas suplaunamas į 100 ml matavimo kolbutę, pripilama vandens iki žymės ir gerai sumaišoma. Praskiestas tirpalas turi būti maždaug tokio normalingumo, kaip štandartinis sidabro nitrato tirpalas. Paimama pipete 20—25 ml praskiesto tirpalo ir supilama Erlenmeyer'io kolbutėn. Pridedama (pipete arba biurete) 40—50 ml štandartinio sidabro nitrato tirpalo ir taip pat supilama į kolbutę ($AgNO_3$ perteklius). Tirpalas sumaišomas, pridedama geležies alūno tirpalo ir nutitruojama rodanidu taip, kaip yra 114 psk. aprašyta

Duomenų apskaičiavimas. 1. Medžiagos paimta a gr, ištirpinta 100 ml ir imta titravimui po 20 ml. $AgNO_3$ tirpalo pridėta V_1 ml N_1 normalingumo, o rodanido tirpalo suvartota V_2 ml N_2 normalingumo. Nustatomos medžiagos gram-ekvivalentas A gr. Medžiagos kiekis nuošimčiais:

$$(V_1 . N_1 - V_2 . N_2) . \frac{100}{20} \cdot \frac{A}{1000} \cdot \frac{100}{a} \%.$$

2. Analizuoto tirpalo normalingumas N. Ieškomas tirpalo tūris (X) surandamas iš lygybės:

$$X . N = (V_1 . N_1 - V_2 . N_2) \frac{100}{20}.$$

Pastabos. 1. (Chloridams ir bromidams). Jei analizuojamoje medžiagoje yra karbonatų, tad jos tirpalą reikia parūgštinti prask. azoto rūgštimi, nes karbonatai taip pat nusėdina sidabrą.

2. (Jodidamas). Fe^{+++} oksiduoja jodidus ir atpalaiduoja jodą, todėl indikatoriaus tirpalo pridedama, tik nusėdus jodidams. Be to, nusėdinimas atliekamas kolboje, užkemšamoje pritrintu kamščiu. Pridėjus sidabro nitrato pertekliaus, tirpalas stipriai suplakamas, kad AgJ nuosėdos sustambėtų. Trivalentės geležies ionai neoksiduoja sustambėjusių sidabro jodido nuosėdų.

117. Orto fosfatai

Neutralūs arba silpnai acto rūgštimi parūgštintas fosfato tirpalas titruojamas uranilo acetatu:

$$KH_2PO_4 + UO_2(CH_3COO)_2 =$$
$$= CH_3COO \cdot K + CH_3COOH + UO_2HPO_4.$$

Jei tirpale yra amonio druskų, tad atsiranda $UO_2 \cdot NH_4 \cdot PO_4$. Uranilo hidro fosfatas arba uranilo amonio fosfatas išsiskiria žalsvų nuosėdų pavidalu. Ekvivalentinis taškas pastebimas, imant laikas nuo laiko lašais titruojamo tirpalo ir dedant į $K_4Fe(CN)_6$ tirpalą:

$$2UO_2(CH_3COO)_2 + K_4Fe(CN)_6 = (UO_2)_2Fe(CN)_6 +$$
$$+ 4CH_3COOK.$$

Uranilo geležies cianidas išsiskiria rudų nuosėdų pavidalu ir tuo parodo uranilo perteklių tirpale. Šis metodas tačiau nėra tikslus.

Standartinio tirpalo paruošimas. 13 gr KH_2PO_4 arba atitinkamas kiekis kitokio fosfato ištirpinamas litre vandens. Tirpalas gerai sumaišomas. Paimama pipete 25—50 ml tirpalo ir nustatoma P_2O_5 kiekis, kaip yra 29 psk. aprašyta. P_2O_5 kiekis apskaičiuojamas vienam ml tirpalo.

Uranilo acetato tirpalas. 19 gr $UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ištirpinama litre vandens, gerai sumaišoma ir titruojama štandartiniu fosfato tirpalu, kaip žemiau aprašyta. Iš titravimo duomenų apskaičiuojama, kiek P_2O_5 nutitruoja 1 ml paruošto tirpalo.

Amonio acetato tirpalas. 10 gr amonio acetato ištirpinama vandenyje, pridedama 2,5 ml konc. acto rūgšties ir praskiedžiama iki 100 ml.

Indikatorius. Vartojami žirnio didumo $K_4Fe(CN)_6$ druskos kristalų gabaliukai.

Darbo eiga. Apie 1 gr analizuojamos medžiagos ištirpinama vandenyje. Tirpalas suplaunamas į 100 ml matavimo kolbutę

ir praskiedžiamas iki žymės. Paimama pipete 20—25 ml tirpalo į Erlenmeyer'io kolbą, pridedama 5 ml amonio acetato tirpalo ir titruojama uranilo acetatu, kol tirpalo lašas su $K_4Fe(CN)_6$ gabaliuku pagamina rudų nuosėdų. Bandoma taip: ant laikrodžio stiklo dedama keli grūdeliai $K_4Fe(CN)_6$; stikline lazdele paimama laikas nuo laiko titruojamo tirpalo lašas ir dedama ant kristalų.

Tirpalo laše neturi būti uranilo fosfato nuosėdų, kurios taip pat šiek tiek reaguoja su $K_4Fe(CN)_6$. Kai titruojamo tirpalo lašas padaro minėtų nuosėdų arba rudai nusidažo, tirpalas pašildomas ligi virimo. Pašildytas tirpalas beveik visada nustoja rodyti uranilo perteklių, todėl jį reikia tokiu pat būdu baigti titruoti. P_2O_5 kiekis medžiagoje arba analizuojamo tirpalo koncentracija apskaičiuojama pagal suvartotą uranilio acetato tirpalo kiekį.

XI SKYRIUS
KOLORIMETRIJA

118. Kolorimetrijos supratimas

Kalio chromato vandeninis tirpalas yra geltonos spalvos. Praskiestuose tirpaluose spalvos intensyvumas proporcingas jo koncentracijai. Šia savybe pasinaudojus, galima nustatyti chromato kiekį tiriamame tirpale. Tam tikslui analizuojamo tirpalo spalva lyginama su žinomos koncentracijos tirpalo spalva. Šitoksai analizavimo būdas vadinamas kolorimetrija. Kolorimetrinis metodas yra spalvų intensyvumo lyginimas. Suprantama, kad lyginti galima, priėmus dėmesin lyginamųjų tirpalų sluoksnių storumą.

Visa kolorimetrija remiasi vienu principu, kurį išreiškia Beer'o dėsnis: vienos ir tos pačios medžiagos tirpalai absorbuoja vienodą šviesos kiekį, jei tirpalų koncentracija yra atvirkščiai proporcinga lyginamų sluoksnių storumui. Beer'o dėsnis galioja praktiškai tik tais atvejais, kai lyginimo metu tirpaluose nevyksta jokia reakcija ir sluoksnių storumų santykis nėra didesnis kaip 3 : 1.

Sakysime, žinomo tirpalo sluoksnio storumas S_1 ir jo koncentracija C_1. Tiriamo tirpalo sluoksnio storumas S_2, o jo ieškoma koncentracija X. Tad, esant vienodam spalvų intensyvumui, gaunama lygybė:

$$S_1 : S_2 = X : C_1 \text{ arba } X = \frac{C_1 \cdot S_1}{S_2}.$$

Išmatavę lyginamųjų sluoksnių storumą (esant vienodiems spalvų intensyvumams) ir žinodami vieno tirpalo koncentraciją, galime apskaičiuoti analizuojamo tirpalo koncentraciją ir tuo pačiu nustatomos medžiagos kiekį.

Kolorimetrinei analizei reikia turėti žinomos koncentracijos tirpalus — štandartus ir lyginimui indus — kolorimetrus. Kiekvienai nustatomai medžiagai ruošiamas atskiras štandartas. Vienas ir tas pats kolorimetras dažnai tinka beveik visiems nustatymams. Tiksliems nustatymams vartojami specialūs, optiški kolorimetrai. Kolorimetrus dažnai galima pakeisti paprastais matavimo cilinderiais arba net mėgintuvėliais. Kolorimetriniai metodai vartojami beveik išimtinai labai praskiestiems tirpalams analizuoti, kitaip sakant, mažiems medžiagos kiekiams nustatyti. Kai kuriais atvejais galima nustatyti vieną medžiagos dalį keliuose milijonuose vandens dalių.

Kolorimetriniais metodais galima nustatyti spalvotas, tirpias medžiagas. Jei yra reikalas nustatyti bespalvę medžiagą, tad ji turi būti paversta spalvota.

Dvivalenčio mangano ionai yra bespalviai ir jų kolorimetriškai nustatyti negalima. Mangano druskos, šildomos su amonio persulfatu, virsta spalvotu MnO_4^-. Nustačius MnO_4^- kiekį, galima apskaičiuoti buvusį tirpale ekvivalentinį Mn^{++} kiekį.

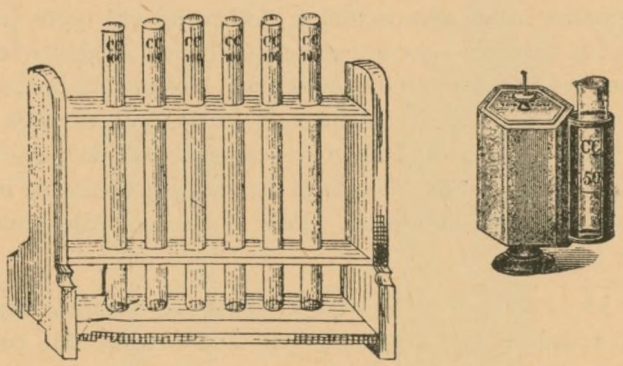
Daugelis kokybinėje analizėje vartojamų spalvinių reakcijų yra panaudojamos kolorimetrijoje. Gaunamą spalvą sėkmingai galima panaudoti, jei ji nekinta nustatymo metu, yra charakteringa nustatomai medžiagai ir jos intensyvumas proporcingas medžiagos koncentracijai. Tikslumo atžvilgiu kai kurie kolorimetriniai metodai prašoka net svorio ir tūrio metodus, bet daugelis duoda tik apytikrius duomenis. Vyraujanti pažiūra, kad kolorimetriniai metodai nėra tikslūs, atsirado dėl subjektyvaus spalvų skyrimo. Kas vienam atrodo vienaip nudažyta, kitam gali ir kitaip atrodyti. Dėl šio kolorimetrijos metodų t r ū k u m o daugelis jos nemėgsta.

Kolorimetriniais metodais dirbama, kai nustatomoji medžiaga sudaro mažą visos analizuojamos medžiagos dalį, paprastai ne daugiau kaip 4—5%. Tokiu atveju labai patogu kolorimetriniais metodais analizuoti dar ir todėl, kad nustatymas atliekamas greitai ir reikalauja tik mažo analizuojamos medžiagos kiekio. Tuo negali pasigirti svorio analizė. Nepaisant trūkumų, šiais laikais kolorimetrija vis daugiau ima pakeisti kitus analizės metodus, ypač ten, kur reikia atlikti daug vienos rūšies nustatymų.

Spalvų intensyvumams lyginti žinomi keli metodai. Kai kuriuos nustatymus galima atlikti visais metodais, bet daugeliui tinka tik vienas kuris nors metodas. Metodo pasirinkimas pareina nuo nustatomos spalvotos medžiagos savybių.

119. Spalvos intensyvumo lyginimo metodai

Štandartų eilės metodas. Tiriamas tirpalas talpinamas į kalibruotą stiklinį mėgintuvą (39 fig.) arba į tam tikrą kitokį indą ir lyginamas su eile tokiu pat būdu paruoštų štandartų. Iš čia ir metodo pavadinimas. Štandartai ruošiami taip, kad juose nustatomos medžiagos kiekis palaipsniui keistųsi. Pavyzdžiui, pirmas štandartas turi 0,1 mg medžiagos, antras 0,4 mg, trečias 0,7 mg, ketvirtas 1,0 mg ir t. t. Visi štandartai turi būti praskiesti iki tokio pat tūrio, kaip tiriamas tirpalas, ir patalpinti į vienodos rūšies stiklo ir vienodų matavimų indus. Kai tokiu atveju tiriamo tirpalo spalvos intensyvumas prilygsta kurio nors štandarto spalvos intensyvumui, tai tiriamame tirpale ir tame štandarte nustatomos



39 fig.

medžiagos kiekiai yra lygūs. Jei tiriamo tirpalo spalvos intensyvumas yra tarp dviejų štandartų, pav., tarp antrojo ir trečiojo, tad, norint tiksliai nustatyti, reikia paruošti eilę naujų štandartų, kuriuose nustatomos medžiagos kiekis tame intervale vel palaipsniui keistųsi. Tiriamo tirpalo spalva antrą kartą lyginama su naujais štandartais.

Šiame metode kartais patogu naudotis pastoviais štandartais, kuriais gali būti įvairių medžiagų spalvoti, patvarūs tirpalai arba net spalvoti stiklai. Tokie pastovūs štandartai pagreitina darbą, nes jų nereikia kiekvieną kartą gaminti. Pastovių štandartų spalvos intensyvumas sulyginamas kartą visam laikui su tikrais nustatomos medžiagos štandartais. Pastovių štandartų eilę kartais galima vartoti net kelioms medžiagoms nustatyti, tik reikia juos atskirai sulyginti (štandartizuoti) su kiekvienos medžiagos tikrais štandartais.

Šiuo metodu lyginant, mėgintuvėliai su štandartais ir su tiriamuoju tirpalu statomi taip, kad šviesa kristų iš viršaus (lempa) arba iš užpakalio (langas), bet ne iš šono. Mėgintuvėlių užpakalyje statomas balto popierio lapas ir horizontaliai žiūrima per mėgintuvėlius į popierį. Šiuo metodu dirbant, reikia turėti apie 10 vienodo diametro ir vienodo stiklo kalibruotų mėgintuvėlių.

Vieno štandarto metodas. Tiriamas tirpalas supilamas į stiklinį kalibruotą cilinderį ir praskiedžiamas iki reikiamo tūrio. Į antrą tokių pat matavimų ir tokio pat stiklo cilinderį pripilama destiliuoto vandens, tačiau truputį mažiau, negu praskiesto tiriamo tirpalo. Į abu cilinderiu pridedama lygūs tūriai reikiamų reagentų. Po to į antrąjį cilinderį lašinamas iš biuretės štandartinis tirpalas, kol tirpalų spalvos intensyvumai susilygina. Galutinai sulyginama suvienodinus tūrius. Kai tūriai yra lygūs ir spalvų intensyvumai vienodi, koncentracijos bus lygios. Pridėtas štandarto kiekis bus lygus nustatomos medžiagos kiekiui tiriamajame tirpale. Tuo būdu paruošiamas štandartas, kurio koncentracija ir tūris atitinka tiriamąjį tirpalą. Dėl to ir yra toks metodo pavadinimas. Šiuo metodu naudojantis, reikalingi du vienodų diametrų ir vienodo stiklo kalibruoti cilinderiai. Pats lyginimas atliekamas, kaip štandartų eilės metode.

Praskiedimo metodas. Tiriamas tirpalas talpinamas į vieną, o štandartinis į kitą tokio pat diametro ir tokio pat stiklo kalibruotą cilinderį. Abu cilinderiai su tirpalais pastatomi greta viens kito, kaip yra aprašyta štandartų eilės metode. Spalvos intensyvumai sulyginami, praskiedžiant stipriau nudažytą tirpalą. Sulyginus spalvos intensyvumus, bus lygios ir tirpalų koncentracijos, tuomet ištirpusios medžiagos kiekiai bus tiesiai proporcingi tirpalų tūriams. Jei štandarto tirpalas turi a gr ištirpintos medžiagos ir užima V_1 ml tūrį, tad ieškomas medžiagos kiekis (X) surandamas iš proporcijos:

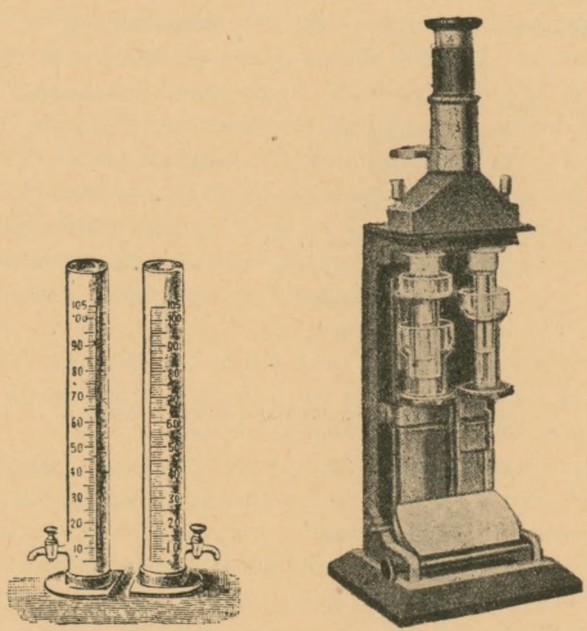
$$X : V_2 = a : V_1 ; X = a \cdot \frac{V_2}{V_1} \text{ gr.}$$

Šį metodą taikant, reikia turėti du visiškai vienodo diametro ir vienodo stiklo kalibruotus cilinderius, kaip ir vieno štandarto metode.

Sluoksnių lyginimo metodas. Šiuo metodu tiriamas tirpalas supilamas į vieną, o reikalingas štandartinio tirpalo

kiekis — į antrą Hehner'io cilinderį (40 fig.). Hehner'io cilinderiai yra visi vienodų matavimų, kalibruoti, plokščiu dugnu ir turi čiaupą tirpalui išpilti.

Į abu cilinderius pridedama reikalingų reagentų ir, dedant vandenį, sulyginami tirpalų tūriai. Po to cilinderiai su tirpalais pakeliami viršum balto popierio lapo prieš langą arba šviesą. Žiūrima iš viršaus ir sulyginami tirpalų spalvos intensyvumai, keičiant sluoksnių storumą. Dėl to ir yra toks metodo pavadinimas. Sluoksnių storumas keičiamas, išpilant čiaupu stipriau nudažyto tirpalo



40 fig.

dalį. Sulyginus spalvų intensyvumą, tirpalų koncentracijos bus atvirkščiai proporcingos sluoksnių storumams, bet ne tūriams. Jei vartojamų cilinderių diametrai lygus, tad sluoksnių storumai atitiks tūrius ir ištirpusios medžiagos kiekiai bus atvirkščiai proporcingi tūriams. Pav., štandartiniame tirpale medžiagos buvo a gr. Sulyginus spalvos intensyvumus, štandartinio tirpalo cilinderyje liko V_1 ml, o tiriamojo tirpalo V_2 ml; nustatomos medžiagos kiekis (X) tiriamajame tirpale surandamas iš proporcijos:

$$X : a = V_1 : V_2 ; X = a . \frac{V_1}{V_2} \text{ gr.}$$

Šis metodas yra visų greičiausias ir tiksliausias. Jo principu paremta daugelis sudėtingų ir brangių kolorimetrijos aparatų (40 fig.).

120. Kolorimetrinio nustatymo eiga

Tiriamoji medžiaga sutrinama agatiniame grūstuvėlyje ir gerai sumaišoma. Pasvėrimui reikalingas kiekis pareina nuo medžiagos sudėties, ir jis svyruoja labai plačiose ribose. Pasvertoji medžiaga ištirpinama dideliame gryno arba parūgštinto vandens kiekyje (100—1000 ml). Nustatymui tinka tik labai praskiesti tirpalai, kurie praskiedžiami matavimo kolboje ir gerai sumaišomi. Praskiesto tirpalo dalis (1—100 ml) imama pipete į stiklinę arba tiesiog į kolorimetrinį indą. Į antrą indą imama pipete reikalingas štandartinio tirpalo kiekis. Abu tirpalai praskiedžiami vandeniu iki vienodo tūrio ir gerai sumaišomi plonomis stiklinėmis lazdelėmis. Lazdelės paliekamos tirpaluose. Į abu tirpalus pridedami lygūs kiekiai spalvai iššaukti reikalingų reagentų ir vėl gerai sumaišoma. Lazdelės išimamos ir tada lyginami tirpalų spalvos intensyvumai. Aprašyta darbo eiga tinka dažniausiai vartojamiems praskiedimo ir sluoksnių lyginimo metodams.

Taikant vieno štandarto arba štandartų eilės metodus, su tiriama medžiaga elgiamasi, kaip čia nurodyta, o štandartai paruošiami, kaip yra, aprašant metodus, pasakyta.

Analizuojant visiškai nežinomą medžiagą arba nežinomos koncentracijos tirpalą, pirmiausia reikia atlikti provizorinį bandymą. Vadovaujantis provizorinio bandymo apytikriais duomenimis darbo eiga sutvarkoma taip, kad gaunamas spalvų intensyvumas nebūtų per didelis arba per mažas, kitaip tariant, nustatoma, kiek reikia praskiesti arba sukoncentruoti analizuojamo tirpalo.

Kai kurios pašalinės medžiagos, esančios tiriamame tirpale, pakeičia spalvos niuansą. Įvairių niuansų spalvų intensyvumus negalima griežtai sulyginti. Tokiu atveju į štandartinį tirpalą reikia pridėti tokį pat kiekį pašalinių medžiagų, koks yra tiriamajame tirpale, kad tuo būdu jo spalvos niuansas taip pat pasikeistų.

121. Geležies nustatymas dimetiliu glioksimu

Dimetilio glioksimo alkoholinis tirpalas su dvivalentės geležies druskomis pagamina raudoną geležies dimetilio glioksimą:

$$FeCl_2 + 2(CH_3C)_2(NOH)_2 = Fe[(CH_3C)_2NOH \cdot NO]_2 + 2HCl.$$

Esanti tirpale trivalentė geležis redukuojama hidrazino sulfatu:

$$4FeCl_2 + N_2H_4 . H_2SO_4 = 4FeCl_2 + N_2 + H_2SO_4 + 4HCl.$$

Nikelis ir dideli aliuminio ir cinko kiekiai kliudo geležiai nustatyti.

Reagentai. Prisotintas dimetilio glioksimo tirpalas 95% etilo alkoholyje. Sausas hidrazino sulfatas — $N_2H_4 . H_2SO_4$.

Standartinis geležies tirpalas pagaminamas taip: pasveriama 0,1404 gr Mohr'o druskos — $Fe(NH_4)_2 . 6H_2O$ ir ištirpinama vandenyje; tirpalas parūgštinamas 5 ml konc. sieros rūgšties, praskiedžiamas matavimo kolboje iki 1000 ml ir gerai sumaišomas; 1 ml tirpalo turi 0,00002 gr Fe.

Darbo eiga. Tiriamo tirpalo litre turi būti 0,01—0,06 gr geležies. Į vieną 200 ml stiklinę paimama pipete 50 ml tiriamojo tirpalo, o į antrą tokią pat stiklinę 50 ml štandartinio tirpalo. Į abi stiklines pridedama po truputį hidrazino sulfato kristalų ir po 5 ml dimetilio glioksimo tirpalo ir šildoma iki virimo. Po to pridedama po 10 ml konc. amoniako ir pašildoma dar 30 sek. Tirpalai ataušinami ir pagal reikalą praskiedžiami. Spalvų intensyvumą galima lyginti bet kuriuo metodu (žiūr. 119 psk.).

122. Geležies nustatymas rodanidu

Trivalentės geležies druskų tirpalai su kalio arba amonio rodanidu nusidažo raudona geležies rodanido spalva:

$$Fe_2(SO_4)_3 + 6KCNS = 2Fe(CNS)_3 + 3K_2SO_4.$$

Dvivalentė geležis oksiduojama hidroperoksidu arba persulfatais:

$$2FeSO_4 + H_2O_2 + H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O;$$

$$2FeSO_4 + K_2S_2O_8 = Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4.$$

Spalvos intensyvumas nėra griežtai proporcingas koncentracijai. Be to, jis labai pareina nuo esančių tirpale kitų druskų. Dėl šių priežasčių stengiamasi lyginti tokius tirpalus, kurie sudėties ir koncentracijos atžvilgiu yra vienodi ar bent labai panašūs.

Reagentai. 25% sieros rūgšties tirpalas. Šviežiai pagamintas 5% kalio arba amonio persulfato arba 3% H_2O_2 tirpalas. 15% kalio arba amonio rodanido tirpalas. Štandartinis geležies tirpalas pagaminamas taip, kaip yra 121 psk. aprašyta.

Darbo eiga. Tiriamosios medžiagos paimama tiek, kad joje būtų 0,1—1,5 mg geležies. Ištirpinama vandenyje arba 10 ml prask. sieros rūgšties. Tirpalas praskiedžiamas maždaug iki 60 ml. Jei medžiaga sieros rūgštyje netirpsta, tad ji ištirpinama druskos rūgštyje ir, pridėjus 10 ml prask. sieros rūgšties, tirpalas statomas ant vandens tynės ir kiek galima nugarinamas. Tuo būdu pašalinama druskos rūgštis. Po to atsargiai pridedama vandens ir šildoma, kol išsiskyrusios druskos ištirpsta.

Jei analizuoti tirpalą, tad jo paimama stiklinėn atitinkamas kiekis, pridedama 10 ml 25% sieros rūgšties ir praskiedžiama maždaug iki 60 ml. Į kitą stiklinę paimama 50 ml štandartinio tirpalo ir pridedama 10 ml 25% sieros rūgšties.

Į abi stiklines pridedama po 4—3 ml šviežiai paruošto persulfato arba H_2O_2 tirpalo ir 5—10 min pavirinama iki oksiduosis geležis. Ataušinti tirpalai perpilami į Hehner'io cilinderius ir praskiedžiami iki 90 ml. Po to pridedama į juos po 10 ml rodanido tirpalo, sumaišoma ir tuojau lyginama sluoksnių lyginimo metodu. Jei, sulyginus spalvų intensyvumą, sluoksnių storumų arba tūrių santykis yra didesnis kaip 2 : 1, tad nustatymas duoda netinkamus duomenis. Tokiu atveju darbas kartojamas, paėmus daugiau arba mažiau tiriamo tirpalo. Galima lyginti ir kitais metodais (žiūr. 119 psk.). Lyginant praskiedimo metodu, duomenys apskaičiuojami, kaip yra 124 psk. aprašyta.

123. Geležies nustatymas salicilo rūgštimi

Trivalentės geležies tirpalai su salicilo rūgštimi nusidažo ametisto spalva, nes pasigamina spalvotas geležies-salicilo rūgšties kompleksinis ionas. Dvivalentė geležis čia nereaguoja. Šiuo metodu galima nustatyti trivalentę ir dvivalentę geležį ir bendrą geležies kiekį.

Reagentai. Sotus salicilo rūgšties — $C_6H_4 . OH . COOH$ (1,2) tirpalas.

Trivalentės geležies štandartas paruošiamas taip: paimama 0,0864 gr geležies alūno — $FeNH_4(SO_4)_2 . 12H_2O$ ir ištirpinama vandenyje; tirpalas parūgštinamas 2 ml konc. sieros rūgšties, praskiedžiamas matavimo kolboje iki 1000 ml ir sumaišomas; 1 ml tirpalo turi 0,00001 gr geležies, tatai atitinka 0,000014 gr Fe_2O_3.

Fe^{+++} nustatymas. Analizuojamos kietos medžiagos pasveriama tiek, kad joje būtų 0,00001–0,0002 gr geležies, ir iš-

tirpinama 20 ml vandens. Analizuojant tirpalą, jis praskiedžiamas arba sukoncentruojamas, kad 20 ml esantis geležies kiekis neišeitų iš suminėtų ribų. Jei medžiaga vandenyje netirpsta, tad ji ištirpinama mažame drukos rūgšties kiekyje. Rūgšties perteklius neutralinamas amoniaku. Neutralintas tirpalas praskiedžiamas Hehner'io cilinderyje iki 20 ml. Į antrąjį cilinderį įpilama 1—20 ml štandartinio tirpalo ir praskiedžiama iki 20 ml. Reikiamas (tinkamas) paimti štandartinio geležies tirpalo kiekis surandamas provizoriniu bandymu. Jo imama tiek, kad, pridėjus salicilo rūgšties, abu tirpalu maždaug vienodai intensyviai nusidažytų. Į abu paruoštus tirpalus pridedama po 5 ml salicilo rūgšties tirpalo, sumaišoma ir tuojau sulyginama, išpilant intensyviau nudažyto tirpalo dalį. Duomenys apskaičiuojami kaip 119 psk. aprašyta.

Viso geležies kiekio nustatymas. Tiriamoji medžiaga ištirpinama taip, kaip anksčiau aprašyta. Tirpalas parūgštinamas prask. sieros rūgštimi ir oksiduojamas kalio permanganato tirpalu. $KMnO_4$ tirpalas lašinamas, kol nepradingsta rausva spalva. Rūgštus tirpalas neutralinamas prask. amoniaku ir geležis nustatoma, kaip aukščiau aprašyta.

Duomenų apskaičiavimas. Jei štandartinio tirpalo paimta a ml, kas atitinka 0,00001 . a gr Fe, tad tiriamoje medžiagoje bus $0{,}00001 \cdot a \cdot \frac{V_1}{V_2}$ gr geležies. V_1 ir V_2 yra išlyginti štardartinio ir tiriamo tirpalo aukščiai (tūriai). Iš bendro geležies kiekio atėmus Fe^{+++} kiekį, surandamas Fe^{++} kiekis.

Pastabos. 1. Fosfatai, sulfitai, tiosulfatai, fluoridai ir palaidos mineralinės rūgštys kliudo nustatyti geležį.

2. Jei tiriamoje medžiagoje yra organinių medžiagų, tad tirpalas išgarinamas, liekanos sudeginamos (kaitinant tiglyje), ištirpinamos rūgštyje ir rūgšties perteklius neutralinamas amoniaku.

3. Veikiant šviesai, spalva greitai blunka, todėl salicilo rūgštį į abu tirpalus reikia dėti kiek galima vienu laiku ir tuojau lyginti.

124. Švino nustatymas sieros vandeniliu

Labai praskiesti švino druskos tirpalai nuo sieros vandenilio nusidažo ruda koloidinio švino sulfido spalva, kuri lyginama su tokiu pat būdu gauta štandartinio švino tirpalo spalva:

$$Pb^{++} + H_2S = PbS + 2H^+.$$

Jei tiriamame tirpale yra kitų metalų, gaminančių spalvotus sulfidus (Hg, Cu, Sb, Bi ir kt.), tad šiuo metodu naudotis negalima. Be to, metodo sėkmingumui kenkia dideli elektrolitų kiekiai, nes jie koaguliuoja švino sulfidą. Koaguliavimą galima sulaikyti ar bent susilpninti pridėjus cukraus arba želatinos tirpalo.

Reagentai. 6N azoto rūgštis. 3N natrio acetatas. 50% cukraus arba 1% želatinos tirpalas. Naujai pagamintas sieros vandenilio tirpalas: tam tikslui sieros vandenilis keletą minučių leidžiamas į destiliuotą vandenį.

Štandartinis švino tirpalas pagaminamas taip: 0,1599 gr švino nitrato ištirpinama vandenyje ir pridedama keli lašai azoto rūgšties; azoto rūgštis sulaiko švino nitrato hidrolizę; tirpalas praskiedžiamas iki 1000 ml ir gerai sumaišomas; 1 ml štandartinio tirpalo turi 0,0001 gr švino.

Darbo eiga. Jei analizuojama medžiaga kieta, tad jos pasveriama tiek, kad švino būtų 0,00005—0,00025 gr. Pasvertoji medžiaga ištirpinama kuo mažiausiame azoto rūgšties kiekyje. Atsargiai pavirinus, pašalinamas rūgšties perteklius. Paruoštas tirpalas suplaunamas į 100 ml kolorimetrinį cilinderį ir praskiedžiamas iki 30 ml.

Jei analizuoti tirpalą, tad jo paimama atitinkamas kiekis ir pagal reikalą sukoncentruojamas arba praskiedžiamas. Paruoštas tirpalas suplaunamas į kolorimetrinį cilinderį ir praskiedžiamas taip pat iki 30 ml. Į antrąjį kolorimetrinį cilinderį įpilama 1 ml štandartinio švino tirpalo ir praskiedžiama iki 30 ml. Į abu tirpalus pridedama po 3 lašus natrio acetato. Jis neleidžia atsirasti drumstumui. Po to dar pridedama po 2 ml azoto rūgšties (6N) ir po 10 ml cukraus arba 1 ml želatinos tirpalo. Tirpalai praskiedžiami iki 50 ml ir gerai stikline lazdele sumaišomi. Po to pridedama po 2 ml šviežiai pagaminto sieros vandenilio tirpalo, labai atsargiai sumaišoma ir tuojau lyginama. Tamsesnis atrodąs tirpalas praskiedžiamas (atsargiai maišyti), kol spalvų intensyvumas tampa vienodas (praskiedimo metodas).

Duomenų apskaičiavimas. Analizei paimta a gr medžiagos. Štandartinio tirpalo paimta 1 ml (0,0001 gr Pb). Spalvų intensyvumas buvo vienodas, kai štandartinis tirpalas užėmė V_1 ml, o tiriamasis tirpalas V_2 ml. Švino kiekis analizei paimtoje medžiagoje bus:

$$0{,}0001 \cdot \frac{V_2}{V_1} \text{ gr arba } 0{,}0001 \cdot \frac{V_2}{V_1} \cdot \frac{100}{a} \%.$$

P a s t a b a. Aprašyme nurodyti analizuojamo ir štandartinio tirpalo praskiedimai ir štandarto reikiamas kiekis pareina nuo esančio analizuojamoje medžiagoje švino kiekio. Jie gali kartais pasirodyti esą per maži arba per dideli ir duoti tokį spalvos intensyvumų skirtumą, kurio kolorimetre (skiedžiant) išlyginti nebegalima. Tokiu atveju nustatymą reikia pakartoti, paėmus štandarto arba ir analizuojamos medžiagos kitokius kiekius, negu čia nurodyta.

125. Švino nustatymas kalio chromatu

Metodas remiasi geltono švino chromato pasigaminimu:

$$Pb^{++} + CrO_4^{--} = PbCrO_4.$$

Žemės šarminiai metalai kliudo švino nustatymui.

R e a g e n t a i. 6—N acto rūgšties tirpalas. 10% kalio chromato tirpalas.

Štandartinis švino tirpalas paruošiamas taip: 0,1831 gr gryno švino acetato — $Pb(C_2H_3O_2)_2 . 3H_2O$ ištirpinama vandenyje; į tirpalą pridedama keli lašai acto rūgšties, praskiedžiama 100 ml matavimo kolbutėje ir gerai sumaišoma; 10 ml taip paruošto tirpalo dar praskiedžiama matavimo kolboje iki 1000 ml; 1 ml pagaminto štandartinio tirpalo turi 0,01 mg švino.

D a r b o e i g a. Tiriamas tirpalas, kuriame turi būti 0,05—0,1 mg švino, supilamas į Hehner'io cilinderį ir praskiedžiamas iki 100 ml. Į antrąjį cilinderį įpilama 5—10 ml štandartinio švino tirpalo, kuris taip pat praskiedžiamas iki 100 ml. Į abu cilinderius pridedama po vieną lašą acto rūgšties bei kalio chromato tirpalų ir sumaišoma. Po 30 min spalvų intensyvumai sulyginami sluoksnių lyginimo metodu. Duomenys apskaičiuojami, kaip yra 119 psk. aprašyta.

126. Varis

Kalio geležies (II) heksacianido tirpalas su dvivalenčio vario jonais nusidažo ruda vario geležies cianido spalva:

$$2CuSO_4 + K_4Fe(CN)_6 = Cu_2Fe(CN)_6 + 2K_2SO_4.$$

Amonio, kalio nitratas ir amonio chloridas didina reakcijos jautrumą. Dideli geležies, cinko ir švino kiekiai kliudo varį nustatyti. Geležis atskiriama amoniaku, o cinkas — natrio hidrofosfatu ir filtrate nustatomas varis. Švino šalinti nereikia; pakanka pridėti

tiek švino nitrato į standartinį tirpalą, kiek jo yra tiriamajame tirpale. Tiriamas tirpalas turi būti neutralus lakmuso atžvilgiu. Šarminiame tirpale spalva greit blunka, o rūgščiame būna nešvariai ruda.

Reagentai. Prisotintas amonio chlorido tirpalas. 3% $K_4Fe(CN)_6$ tirpalas.

Standartinis vario tirpalas paruošiamas taip: 0,3928 gr gryno vario sulfato — $CuSO_4 . 5H_2O$ ištirpinama vandenyje; tirpalas praskiedžiamas matavimo kolboje iki 1000 ml ir sumaišomas; 1 ml tirpalo turi 0,1 mg vario.

Darbo eiga. Tiriamos medžiagos paimama tiek, kad joje būtų 0,05—5 mg vario, ir ištirpinama vandnyje arba kiek galima mažesniame azoto rūgšties kiekyje. Azoto rūgšties perteklius nugarinamas ir pridedama 5 ml prask. sieros rūgšties. Po to pavirinama, ataušinama ir praskiedžiama. Jei iškrinta nuosėdų, tad jos nufiltruojamos ir perplaunamos karštu vandeniu.

Jei analizuoti tirpalą, tad jis paruošiamas čia aprašytu būdu. Filtratas arba nefiltruotas tirpalas silpnai pašarminamas amoniaku. Amoniako perteklius pašalinamas virinimu. Tirpalas suplaunamas į kolorimetrinį cilinderį ir praskiedžiamas iki 50 ml. Į antrąjį cilinderį įpilama 10—15 ml štandartinio tirpalo, 5 ml amonio chlorido ir praskiedžiama iki 50 ml. Į abu cilinderius įlašinama po 5 lašus kalio geležies (II) heksacianido tirpalo, sumaišoma ir lyginama, skiedžiant stipriau nudažytą tirpalą (praskiedimo metodas). Duomenys apskaičiuojami, kaip yra 124 psk. aprašyta.

127. Fosfatai

Fosfatai su amonio molibdatu nusidažo geltona fosfomolibdato spalva:

$$Na_2HPO_4 + 23HNO_3 + 12(NH_4)_2MoO_4 = (NH_4)_3PO_4 . 12MoO_3 + 21NH_4NO_3 + 2NaNO_3 + 12H_2O.$$

Silicio rūgštis kliudo nustatymui, todėl ji turi būti pašalinta. Žymesni geležies kiekiai taip pat kliudo.

Reagentai. 12% azoto rūgšties tirpalas. 5% amonio molibdato tirpalas.

Fosfato štandartas paruošiamas taip: 0,5043 gr dinatrio hidrofosfato — $Na_2HPO_4 . 12H_2O$ ištirpinama vandenyje; į tirpalą pri-

dedama 100 ml azoto rūgšties, praskiedžiama matavimo kolboje iki 1000 ml ir gerai sumaišoma; 1 ml tirpalo turi 0,1mg P_2O_5.

Darbo eiga. Tiriamojo tirpalo paimama į lėkštę tiek, kad fosforo jame būtų mažiau kaip 0,5 mg. Tirpalas sausai išgarinamas, pridedama 3 ml azoto rūgšties ir dar kartą išgarinamas. Sausos liekanos laikomos 2 val prie 100° džiovinimo spintoje, kad būtų dehidruota silicio rūgštis:

$$H_2SiO_3 = SiO_2 + H_2O.$$

Jeigu nėra silicio rūgšties, tad džiovinti nereikia. Išdžiovintos liekanos ištirpinamos vandenyje. Tirpalas perplaunamas į Hehner'io cilinderį, pridedama 5 ml azoto rūgšties tirpalo ir praskiedžiama ligi 50 ml. Į antrą cilinderį įpilama 10—20 ml štandartinio tirpalo, pridedama 5 ml azoto rūgšties ir praskiedžiama taip pat iki 50 ml. Į abu sumaišytus tirpalus pridedama po 4 ml amonio molibdato tirpalo, sumaišoma ir po 20 min lyginama sluoksnių lyginimo metodu.

128. Amoniakas

Amoniako ir amonio druskų labai praskiesti tirpalai su Nessler'io reagentu pagamina geltonos arba rudos spalvos atitinkamą junginį:

$$2KHgI_3 + 3KOH + NH_3 = NH_2 . HgO . Hg . I + 2H_2O + 5KI.$$

Analizuojamo tirpalo 100 ml turi būti ne daugiau kaip keli amoniako mg. Jei amoniako yra daugiau, tad atsiranda nuosėdų. Nustatymui kliudo sunkiųjų metalų, kalcio ir magnio druskos, nes jos su Nessler'io reagentu duoda nuosėdų. Šių nuosėdų atsiradimą sulaiko pridėta tirpalan Seignet'o druska (kalio natrio tartratas).

Reagentai. Nessler'io reagentas gaminiamas taip: 2,5 gr kalio jodido ištrinama 3 ml vandens; tirpalan pridedama 3,5 gr gyvsidabrio jodido — HgJ_2 ir trinama, kol ištirpsta; po to pripilama 100 gr 15% kalio hidroksido tirpalo, sumaišoma ir paliekama nusistoti; skaidrus tirpalas nupilamas ir laikomas tamsoje. Vietoje paliekant nusistoti, galima tirpalan pridėti truputį talko ir visa tai perfiltruoti per švaraus smėlio sluoksnį.

Seignet'o druskos tirpalas pagaminamas taip: 50 gr kalio natrio tartrato — $KNaC_4H_4O_6$ ištirpinama 100 ml vandens ir pridedama 5 ml Nessler'io reagento, kad tuo būdu galima būtų apsaugoti nuo amoniako.

Štandartinis tirpalas pagaminamas taip: 0,3141 gr gryno amonio chlorido ištirpinama vandenyje ir matavimo kolboje praskiedžiama iki 1000 ml; 1 ml tirpalo turi 0,0001 gr amoniako (NH_3).

Darbo eiga. Analizuojamos kietos medžiagos paimama tiek, kad joje būtų 0,2—2 mg NH_3. Medžiaga ištirpinama vandenyje, tirpalas supilamas į Hehner'io cilinderį ir praskiedžiamas iki 94 ml. Jei analizuoti tirpalą, tad jo paimama atitinkamas kiekis ir taip pat praskiedžiama.

Į antrąjį Herner'io cilinderį įpilama 0,2—2 ml (pagal reikalą) štandartinio tirpalo ir taip pat praskiedžiama iki 94 ml. Į abu tirpalus pridedama po 3 ml Seignet'o druskos tirpalo ir stiklinėmis lazdelėmis sumaišoma. Po to pridedama dar po 3 ml Nessler'io reagento, vėl sumaišoma ir lyginama sluoksnių lyginimo metodu.

129. Nitratai

Jei yra sieros rūgšties, tad nitratai su brucinu — $C_{23}H_{26}O_4H_2 . 4H_2O$ nusidažo oranžiškai raudona spalva, kuri netrukus virsta geltona. Spalvos intensyvumas proporcingas nitrato koncentracijai. Brucinas ir su nitritais nusidažo, jei tirpale nėra pakankamai sieros rūgšties. Šaltuose tirpaluose oranžiškai raudona spalva tik palengva virsta geltona. Ataušę tirpalai pašildomi, įstačius cilinderius į šaltą vandenį. Tiriamajame tirpale 1-ai vandens daliai turi būti ne mažiau kaip dvi sieros rūgšties dalys, kad nitritai neduotų spalvos. Jei tiriamas tirpalas turi geležies arba organinių medžiagų, tad jos suoksiduojamos, lašinant kalio permanganato tirpalą, kol nepradingsta rausva spalva. Čia nitritai virsta nitratais. Tokiu atveju nitritai nustatomi atskiroje tirpalo dalyje ir jų kiekis atimamas iš nustatyto nitratų kiekio.

Nustatant nitratus koncentruotoje sieros rūgštyje, imama 10 ml vandens ir 10 ml tiriamos rūgšties, bet ne darbo eigoje suminėti kiekiai. Sieros rūgštis pilama į tirpalus ir tirpalai maišomi labai atsargiai, nes įkaitę indai gali trūkti.

Reagentai. 5% brucino tirpalas 50% sieros rūgštyje. Nitrato štandartas paruošiamas taip: 0,8872 gr gryno kalio nitrato ištirpinama vandenyje; tirpalas praskiedžiamas matavimo kolboje iki 1000 ml ir gerai sumaišomas; 1 ml tirpalo turi 0,1 mg N_2O_5, 0,115 mg NO_3 arba 0,026 mg azoto.

Darbo eiga. Tiriamoji medžiaga arba jos dalis turi turėti 0,01—0,02 mg azoto rūgšties. Jei medžiaga kieta, tad pasver-

tas jos kiekis ištirpinamas vandenyje ir kolorimetriniame cilinderyje praskiedžiamas iki 20 ml. Tiriant tirpalą, reikiamas jo kiekis sukoncentruojamas arba praskiedžiamas iki 20 ml. Į paruoštą tirpalą pridedama 1 ml brucino tirpalo, 30 ml konc. sieros rūgšties ir visa tatai atsargiai sumaišoma. Maišyti reikia palengva, kad tirpalas neužvirtų. Tirpalui užvirus, gali išgaruoti azoto rūgštis.

Į antrąjį kolorimerinį cilinderį įpilama 20 ml vandens, 1 ml brucino tirpalo, 20 ml konc. sieros rūgšties, ir visa tatai atsargiai sumaišoma. 10 ml štandartinio tirpalo praskiedžiama iki 100 ml ir iš biuretės į antrąjį cilinderį (maišant) lašinama tol, kol spalvų intensyvumai išsilygina (žiūrima horizontaliai).

130. Nitritų nustatymas dimetiliu anilinu

Dimetilis anilinas — $C_6H_5N(CH_3)_2$, esant druskos rūgščiai, su nitrito tirpalu nusidažo geltona paranitrozo dimetilio anilino — $NO \cdot C_6H_4N(CH_3)_2$ spalva:

$$C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 + HNO_2 = NO \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 + H_2O.$$

Spalvos intensyvumas yra proporcingas nitrito koncentracijai. Nitratai čia nekliudo.

Reagentai. Dimetilis anilimas: 8 gr medžiagos ištirpinama 100 ml 4% druskos rūgšties tirpale.

Štandartinis nitrito tirpalas paruošiamas taip: 0,0493 gr gryno natrio nitrito ištirpinama 1000 ml vandens matavimo kolboje ir gerai sumaišoma; 1 ml tirpalo turi 0,01 mg azoto.

Darbo eiga. Tirpale turi būti 0,05—0,2 mg nitritinio azoto. Į vieną kolorimetrinį cilinderį įpilamas tiriamas tirpalas, o į antrąjį — 5—15 ml štandartinio tirpalo. Cilinderių turinys praskiedžiamas iki 50 ml ir pridedama po vieną lašą konc. druskos rūgšties. Tirpalai sumaišomi ir į abu cilinderiu kiek galima vienu laiku pridedama po 3 lašus dimetilio anilino tirpalo. Po to sumaišoma ir po 15—30 min lyginama praskiedimo ar sluoksnių lyginimo metodu.

131. Nitritų nustatymas Griess'o reagentu

Į nitrito tirpalą pridėjus sulfanilinės rūgšties — $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H \cdot 2H_2O$ ir alfa—naftilamino — $C_{10}H_7 \cdot NH_2$ tirpalo, parūgštinto acto rūgštimi, atsiranda rausva spalva, kuri lyginama su štan-

dartinio tirpalo tokiu pat būdu gauta spalva. Hidronitritas diazotina sulfanilinę rūgštį, kuri su naftilaminu gamina raudonus azo dažus — $HSO_3 . C_6H_4 . N_2C_{10}H_6 . NH_2$. Spalvos intensyvumo maksimumas atsiranda tik po kelių valandų reagentus pridėjus. Jei į abu tirpalus reagentai yra pridėti vienu laiku, tad lyginti galima jau po 5 min.

Reagentai. Sulfanilinė rūgštis: 1 gr sulfanilinės rūgšties dedama į 14, 7 gr konc. acto rūgšties; po to pridedama 15 ml vandens ir šildoma, kol ištirpsta; tirpalą maišant, pridedama dar 270 ml vandens.

Alfa naftilaminas: 0,2 gr alfa naftilamino dedama į 14,7 gr konc. acto rūgšties; po to pridedama 25 ml vandens ir šildoma, kol ištirpsta; tirpalą maišant, pridedama dar 260 ml vandens.

Štandartinis tirpalas paruošiamas taip: 0,0493 gr gryno natrio nitrito ištirpinama vandenyje ir praskiedžiama iki 100 ml; paruoštas tirpalas atsargiai supilamas į 800 ml konc. sieros rūgšties ir taip pat praskiedžiama konc. H_2SO_4 iki 1000 ml; 1 ml paruošto nitrozilo sieros rūgšties tirpalo turi 0,00001 gr. azoto.

Sulfanilinės rūgšties ir alfa naftilamino tirpalų lygių dalių mišinys vadinamas Griess'o reagentu. Sumaišyti tirpalai nėra patvarūs, todėl jie laikomi atskirai. Jei norima laikyti sumaišyti tirpalai (Griess'o reagentas), tad mišinys supilamas rudo stiklo indan.

Darbo eiga. Tiriamos kietos medžiagos (arba tirpalo) paimama tiek, kad nitritinio azoto joje būtų ne daugiau kaip 0,001 gr. ištirpinama 100—200 ml matavimo kolbutėje, pripilama vandens iki žymės ir gerai sumaišoma. Į vieną Hehner'io cilinderį įpilama 90—100 ml analizuojamo tirpalo. I antrąjį cilinderį įpilama 10 ml vandns, pridedama 1—3 ml štandartinio tirpalo ir praskiedžiama iki tiriamo tirpalo tūrio. Abiejuose cilinderiuose esantieji tirpalai sumaišomi stiklinėmis lazdelėmis. Į sumaišytus tirpalus kiek galima vienu laiku pridedama po 0,5 ml sulfanilinės rūgšties ir alfa naftilamino šviežiai sumaišytų tirpalų arba po 1 ml Griess'o reagento ir vėl sumaišoma. Spalvos intensyvumai lyginami sluoksnių lyginimo metodu ne anksčiau kaip po 5 min.

132. Vandenilio peroksidas

Jei yra palaidų rūgščių, tad vandenilio peroksidas su amonio molibdato tirpalu nusidažo geltona spalva, kuri lyginama su tokiu pat būdu gauta štandartinio tirpalo spalva.

Reagentai. 5% citrinos rūgšties ir 10% amonio malibdato tirpalai.

Štandartinis tirpalas pagaminamas taip: 3% vandenilio peroksido tirpalas nutitruojamas kalio permanganatu (96 psk.); po to praskiedžiamas taip, kad 1 ml turėtų 0,5 mg H_2O_2; tirpalas ruošiamas kiekvienam nustatymui, nes jis nepatvarus.

Citrinos rūgšties vietoje galima vartoti azoto rūgštį, bet nusidažymo intensyvumas tuomet būna per pusę mažesnis. Labai svarbu, kad reagentai būtų pridėti nurodyta tvarka.

Darbo eiga. Į vieną kolorimetrinį cilinderį įpilama 30 ml vandens, 10 ml citrinos rūgšties tirpalo 1—2 ml tiriamo tirpalo, ir visa tai sumaišoma. Į antrąjį cilinderį įpilama taip pat 30 ml vandens, 10 ml citrinos rūgšties, 1—2 ml štandartinio tirpalo ir taip pat sumaišoma. Į abu cilinderius įlašinama po 1 ml molibdato tirpalo, pripilama vandens iki 50 ml gerai sumaišoma ir po to lyginama praskiedimo arba sluoksnių lyginimo metodu.

XII SKYRIUS

NUSTATYMAI ABSORBUOJANT DUJAS

133. Anglies dioksidas

Anglies dioksidą dažniausiai tenka nustatyti karbonatuose. Karbonatas tirpinamas druskos rūgštyje, uždarame inde:

$$Na_2CO_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2O + CO_2.$$

Atsipalaidavusios anglies dioksido dujos sugaunamos tam tikrame vamzdelyje esamais natrio kalkių šarmais:

$$CO_2 + 2NaOH = Na_2CO_3 + H_2O.$$

Natrio kalkės yra natrio hidroksido ir kalcio chlorido mišinys. Anglies dioksido absorbavimo reakcijoje atsipalaiduojantį vandenį sugeria kalcio chloridas. Vamzdelio svorio padidėjimas parodo anglies dioksido kiekį.

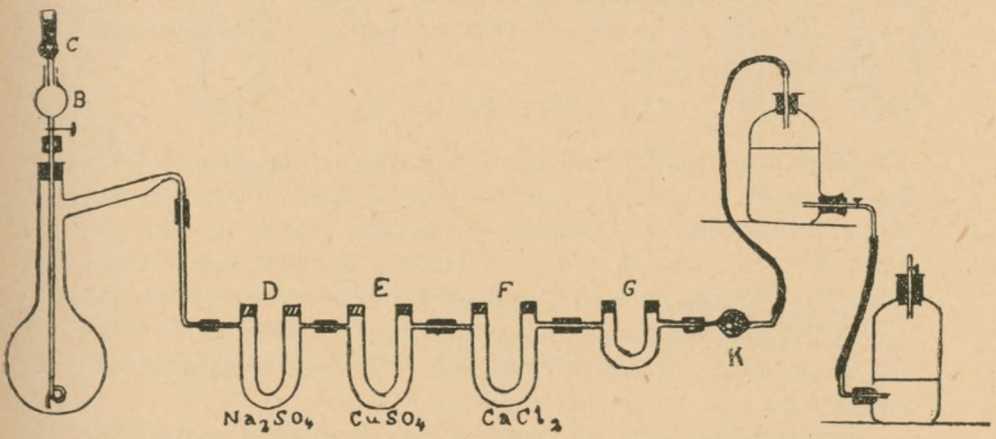
Natrio kalkės sugeria vandenį, todėl karbonato tirpimo metu atsipalaiduojančios dujos išdžiovinamos tokiomis medžiagomis, kurios sugeria vandenį, bet nesugeria anglies dioksido (Na_2SO_4 $CuSO_4$, $CaCl_2$). Tik išdžiovintos dujos leidžiamos į vamzdelį su natrio kalkėmis. Darbo metu per visus indus siurbiamas oras, praleistas per vamzdelį su natrio kalkėmis ir tuo būdu atpalaiduotas nuo oro anglies dioksido.

A p a r a t a s. 5—6 cm diametro kolba su 15 cm ilgio ir 1,8 cm diametro kakleliu (41 fig.). Iš kolbos kaklo eina palenktas aukštyn 30 cm ilgio ir 1,5 cm diametro vamzdelis — aušintuvas. Vamzdelio susiaurintas galas užlenktas stačiai žemyn ir sujungtas su penkiais U pavidalo vamzdeliais. Kolbos kamštyje įstatytas lašinamasis piltuvėlis B, sujungtas su natrio kalkių vamzdeliu. Piltuvėlio galas beveik siekia kolbos dugną. Vamzdelis D pripildytas bevandenio natrio sulfato, E — pemzos su bevandeniu vario sulfatu, o F— bevandenio kalcio chlorido. Vamzdeliai G, K ir C pri-

pildyti natrio kalkių. Butelis su tubusu pilnas paprasto vandens. Vietoje butelių prie vandens siurblio galima prijungti vamzdžių sistemą (aparatą).

Pemza su vario sulfatu paruošiama taip: žirnio didumo pemzos gabaliukai išmirkomi sočiame vario sulfato tirpale; įmirkusi pemza pradžioje džiovinama porceleninėje lėkštėje (maišant) ant vandens tynės, o vėliau prie 150—180°; išdžiovinta pemza su bevandeniu vario sulfatu laikoma gerai užkimštame butelyje, kad galima būtų ją apsaugoti nuo oro drėgmės.

Vamzdelis E pripildomas išdžiovintų pemzos gabaliukų ($CuSO_4$), o vamzdelis D — bevandenio (kaitinto) natrio sulfato. Vamzdelis F pripildomas žirnio didumo bevandenio kalcio chlori-



41 fig.

do gabaliukų, kurie prisotinami CO_2. Mat, kalcio chloridas dažnai turi kalcio hidroksido, kuris sugeria CO_2. Tuo būdu kalcio chlorido vamzdelis gali sulaikyti anglies dioksido dalį. Kad to nebūtų, kalcio hidroksidas paverčiamas karbonatu. Daroma taip: į pripildytą vamzdelį leidžiama 15 min CO_2 srovė; vamzdelis uždaromas ir palaikomas 1 val; po to, siurbiant sausą orą, pašalinamas anglies dioksido perteklius. Vamzdeliai C, G ir K pripildomi žirnio didumo natrio kalkių gabaliukų. Visos aparato dalys sujungiamos gera gumine žarnele, kad nepraleistų oro.

Darbo eiga. Kolboje A pasveriama 0,5—1,0 gr medžiagos, pripilama 10 ml vandens ir užkemšama. Į piltuvėlį B įpilama 10—20 ml konc. druskos rūgšties (perteklius). Piltuvėlis užkemšamas kamščiu su natrio kalkių vamzdeliu C. Pasvertas natrio kalkių

vamzdelis G įjungiamas ir iš lašinamojo piltuvėlio po truputį leidžiama kolbon rūgštis. Visą laiką oras siurbiamas aparatu 2 burbuliukų greičiu per sekundę. Supylus visą rūgštį, piltuvėlio čiaupas paliekamas atdaras. Kolba truputį pašildoma, kad mineralas visiškai ištirptų. Kai mineralas ištirpsta, nustojama šildyti ir po to dar 1,5—2 val siurbiamas oras. Vamzdelio G svorio padidėjimas bus CO_2 kikis, kuris apskaičiuojamas nuošimčiais.

Aparato veikimas. Kolboje A analizuojamoji medžiaga, tirpinama rūgštyje, atpalaiduoja CO_2, kuris kartu su vandens garais eina kolbos vamzdeliu. Dalis vandens kondensuojasi vamzdelyje ir grįžta kolbon. Drėgnas CO_2 patenka į Na_2SO_4 vamzdelį. Bevandenis natrio sulfatas sugeria vandens garus. Vamzdelyje E bevandenis vario sulfatas sugeria pasitaikantį H_2S ir taip pat vandens garus. Sieros vandenilio pasidaro tada, kai analizuojamoje medžiagoje esti sulfidų:

$$ZnS + 2HCl = ZnCl_2 + H_2S.$$

Kalcio chlorido vamzdelis F galutinai išdžiovina juo einančias dujas. Tuo būdu į vamzdelį G patenka visiškai sausas oro ir CO_2 mišinys. Kalcio chlorido vamzdelis K neleidžia patekti vandens garams iš butelių arba iš siurblio. Vamzdelio C natrio kalkės atpalaiduoja siurbiamą orą nuo CO_2 priemaišų. Piltuvėlio B galas, panertas į tirpalą, rodo siurbiamo oro greitį (burbulai). Oras maišo tirpalą ir išstumia jame ištirpusį CO_2. Oro srovė reguliuojama spaustuku.

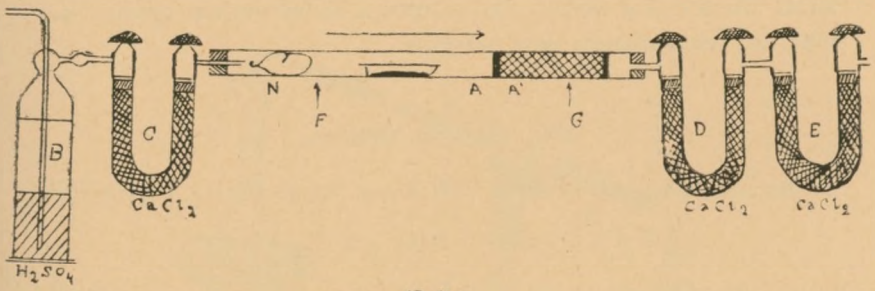
Reikia žiūrėti, kad visi gumos žarnele sujungimai ir kamščiai nepraleistų oro. Vamzdelio G turinį reikia keisti po kiekvieno antro nustatymo. Vandenį sugeriančios medžiagos pakeičiamos po keturių-šešių nustatymų.

134. Vanduo

Analizuojamoji medžiaga kaitinama vamzdyje sauso oro srovėje. Medžiaga suskyla. Atsipalaidavę vandens garai sugaunami bevandeniu kalcio chloridu ir pasveriami. Kiti medžiagos skilimo produktai sulaikomi, pridėjus švino oksidų.

Aparatas. Reikalingą nustatymui aparatą vaizduoja 42 fig. 40 cm ilgio ir 1,5 cm diametro sunkiai lydomo kalio arba aliuminio stiklo vamzdžiu A palengva siurbiamas sausas oras. Jis išdžiovinamas konc. sieros rūgštimi inde B ir bevandeniu kalcio chloridu vamzdelyje C. Kad vandens garai, sustojus oro srovei,

nepatektų į džiovinimo indus, vamzdin A įdedama plono stiklo užlydyta plūdė N su kilpele (galima apsieiti ir be plūdės). Nustatant vandenį sulfatuose ir aplamai medžiagose, kurios kaitinamos atpalaiduoja rūgštis, į vamzdžio galą ties A_1 reikia įdėti 5—7 cm švino oksido—PbO ir dioksido—PbO_2 lygių dalių mišinio sluoksnį. Švino oksidai sulaiko mineralinių rūgščių anhidridus. Į oksidų mišinį primaišoma stiklo vatos gniužuliukų, kad lengviau galėtų praeiti oras. Mišinio sluoksnis iš abiejų galų užkemšams stikline vata. Į vamzdį A įstatomas (užkemšama) U pavidalo vamzdelis D,



43 fig.

pripildytas žirnio didumo bevandenio kalcio chlorido gabaliukų. Atsarginis kalcio chlorido vamzdelis E apsaugo vamzdelį D nuo oro drėgmės. E vamzdelis nesveriamas. Naujai paruoštame vamzdelyje E kalcio chloridas prisotinamas anglies dioksidu ir siurbiamas aparatu oras, kaip yra 133 psk. aprašyta, nustatant CO_2.

Darbo eiga. Surinktu, be vamzdelio D, aparatu siurbiamas oras ir vamzdžio dalis nuo F iki G palengva raudonai įkaitinama, kad galima būtų pašalinti drėgmę. Reikia žiūrėti, kad vamzdžio dalys neįkaistų ties kamščiais. Kaitinama dviem degikliais su užmautomis „žuvies uodegomis". Įkaitintas vamzdis palengva ataušinamas, neišjungus oro srovės. Tuo laiku porceleniniame laivelyje pasveriama 1—1,5 gr medžiagos. Vamzdelis D taip pat pasveriamas. Laivelis ir vamzdelis D laikomi eksikatoriuje.

Vamzdžiui visiškai ataušus, laivelis su medžiaga įdedamas į vamzdį ir įjungiamas vamzdelis D, kaip brėžinyje parodyta. Po to palengva siurbiant orą, pradedama atsargiai šildyti vamzdis ties švino oksidais. Oksidams įkaitus, pradedama šildyti ir ties laiveliu su medžiaga. Temperatūra palengva pakeliama iki silpnai raudonos kaitros. Jei pradeda rasoti vamzdžio pusė ties plūde

N, tad reikia greičiau siurbti orą. Taip kaitinama, kol visą vandenį sugeria vamzdelis D ir išnyksta vamzdyje A rasa. Nenutraukus oro srovės, vamzdis A palengva ataušinamas iki kambario temperatūros ir dar 30 min siurbiamas oras. Po to uždaromi vamzdelio D čiaupai ir vamzdelis pasveriamas. Svorio padidėjimas reiškiamas nuošimčiais.

P a s t a b a. Nustatymas pavyksta tik tuo atveju, jei vamzdžių sujungimai, guminės žarnelės ir kamščiai nepraleidžia oro. Svarbu, kad oro srovė būtų visą laiką maždaug vienoda (2—3 burbuliukai per sekundę). Indai su kalcio chloridu tinka keliems nustatymams. Juos reikia laikyti eksikatoriuje. Analizuojant grynus karbonatus, švino oksidų dėti nereikia.

135. Amonio druskos

Amonio druskos tirpalas veikiamas natrio šarmų pertekliumi:

$$NH_4Cl + NaOH = NH_3 + NaCl + H_2O.$$

Atsipalaidavęs amoniakas destiliuojamas ir gaudomas titruota, stipria rūgštimi:

$$2NH_3 + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4.$$

Rūgšties perteklius nutitruojamas šarmais:

$$H_2SO_4 + 2NaOH = Na_2SO_4 + 2H_2O.$$

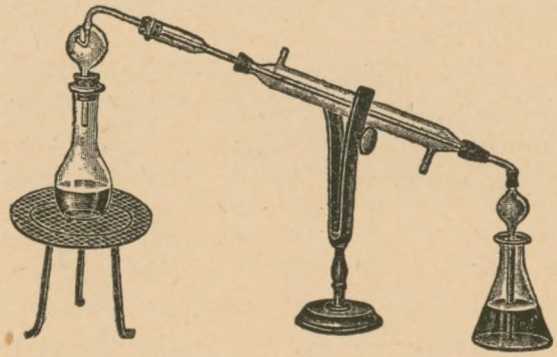
Ekvivalentinis taškas yra rūgščiame tirpale, nes stiprių rūgščių amonio druskos hidrolizuojasi:

$$NH_4Cl + H_2O = NH_4OH + H^+ + Cl^-.$$

Dėl tos priežasties indikatoriumi vartojamas metiloranžas.

D a r b o e i g a. 0,5—0,8 gr amonio druskos ištirpinama 100 ml matavimo kolbutėje. Tirpalas praskiedžiamas iki bruožo ir gerai sumaišomas. Analizuojant tirpalą, paimamas atitinkamas jo kiekis ir taip pat praskiedžiamas. Po to surenkamas 43 fig. pavaizduotas aparatas. Paimama pipete 20—25 ml tirpalo ir supilama į 300 — 500 ml talpos apvaliu dugnu kolbą. Tirpalas kolboje praskiedžiamas iki 150—180 ml. Į 200 ml Erlenmeyer'io kolbutę pipete arba biurėte įpilama 50 ml $\frac{N}{10}$ sieros arba druskos rūgšties tirpalo. Kolbutė pastatoma ant medinių kaladėlių. Kolbon įdedama 3—4 gr

kieto natrio arba kalio hidroksido ir tuojau užkemšama kamščiu su deflegmatoriumi. Deflegmatorius sujungiamas su šaldytuvu ir vanduo paleidžiamas iešmelių rodoma linkme. Kolba pritvirtinama laikytuvu prie stovo, pastatoma ant asbestuoto tinklelio ir pradedama palengva šildyti. Po to tirpalas virinamas, kol $^2/_3$ jo persidestiliuoja kolbutėn. Destiliavimo metu reikia žiūrėti, kad tirpalas visą laiką vienodai virtų ir kad iš kolbutės nepatektų kolbon. Jei iš kolbutės tirpalas ima kilti šaldytuvan, tad reikia stipriau pašildyti kolbą. Perdestiliavus $^2/_3$ tirpalo, kolbutė nuleidžiama žemiau, kad šaldytuvo vamzdelis nebesiektų joje esančio tirpalo.



43 fig.

Po to kolba nustojama šildyti ir vanduo šaldytuve sulaikomas. Atjungus šaldytuvą nuo deflegmatoriaus, jo vidus ir įmerktas kolbutėn šaldytuvo vamzdžio galas išplaunami nedideliu vandens kiekiu, kuris prijungiamas prie destiliato. Rūgšties perteklius destiliate nutitruojamas N/10 natrio hidroksido tirpalu su indikatoriumi metiloranžu.

Duomenų apskaičiavimas. Medžiagos paimta a gr ir ištirpinta 100 ml matavimo kolbutėje. Nustatymui paimta 25 ml praskiesto tirpalo. Kolbutėn paimta V_1 ml rūgšties N_1 normalingumo. NaOH tirpalo suvartota V_2 ml N_2 normalingumo. Nustatomos medžiagos gram-ekvivalentas A gr. Ieškomas medžiagos kiekis (X), išreikštas nuošimčiais, bus:

$$X = (V_1N_1 - V_2N_2) \cdot \frac{100}{25} \cdot \frac{A}{1000} \cdot \frac{100}{a} \%.$$

Jei analizuojamo tirpalo normalingumas yra N, tad jo ieškomas tūris (X_1) apskaičiuojamas iš lygybės:

$$X_1 . N = (V_1 . N_1 - V_2 . N_2) . \frac{100}{25}.$$

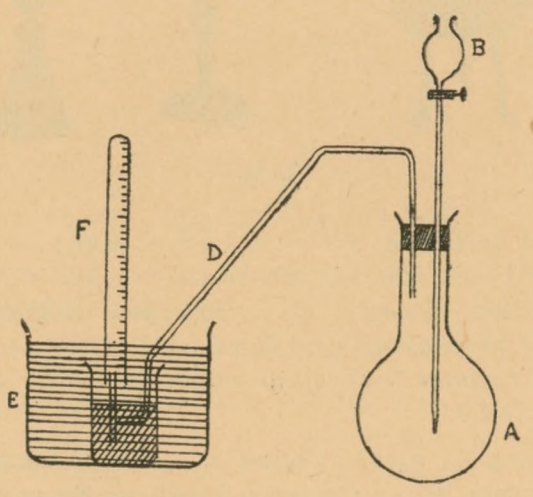
136. Nitratai

Nitratai, redukuojami rūgščiame tirpale geležies dichloridu, virsta azoto monoksidu — NO:

$$KNO_3 + 3FeCl_2 + 4HCl = NO + 3FeCl_3 + 2H_2O + KCl.$$

Atpalaiduoto azoto monoksido tūris išmatuojamas ir pagal jį apskaičiuojamas nitrato kiekis.

Darbo eiga. 0,5 gr analizuojamos medžiagos ištirpinama 100 ml matavimo kolbutėje. Tirpalas praskiedžiamas iki žymės ir gerai sumaišomas. Analizuojant tirpalą, jo imama atitinkamas kiekis ir taip pat praskiedžiamas. 20—25 gr geležies dichlorido ištir-



44 fig.

pinama 20 — 30 ml vandens ir pridedama 1 ml konc. (d = 1,12) druskos rūgšties. Parūgštintas $FeCl_2$ tirpalas supilamas 200—250 ml talpos avaliu dugnu kolbon A (44 fig.) ir pripilama dar 50 ml konc. (d = 1,12) druskos rūgšties. Kolba A užkemšama guminiu kamščiu. Per kamštį turi būti įleistas lašinamasis piltuvas B ir vamzdelis D, kurio T raidės pavidalo antrasis galas panertas sti-

klinėn E su gyvsidabriu. Gyvsidabris turi uždaryti vamzdelio D išsišakojimą Stiklinė su gyvsidabriu įstatoma į paprasto vandens pilną neaukštą cilinderį. Prieš užkemšant kolbą, piltuvėlio B apatinė dalis (iki čiaupo) pripildoma konc. druskos rūgšties (siurbiant). Piltuvėlio vamzdelio skylutė turi būti mažo diametro.

Taip paruošus aparatą, kolba A šildoma ir tirpalas virinamas, kol atsipalaidavę vandens ir druskos rūgšties garai išstumia iš kolbos ir vamzdelio D orą. Apvožus pripildytu vandens eudiometru F' (su padalinimais) vamzdelio D galą, įsitikinama, ar visiškai yra išstumtas oras. Jei kolboje A oro nėra, tad, einantieji iš D burbuliukai kondensuojasi (H_2O garai) arba ištirpsta (HCl) vandenyje ir nebesusirenka eudiometro F gale. Išvarius orą iš kolbos A, iš matavimo kolbutės paimama pipete 20—25 ml analizuojamo tirpalo ir supilama piltuvėlin B. Pripildytas vandeniu eudiometras F pritvirtinamas laikytuvu tokioje padėtyje, kaip 44 fig. pavaizduota. Iš piltuvėlio atsargiai po truputį supilamas nitrato tirpalas taip, kad kolbon nepatektų oro. Piltuvėlis keletą kartų perplaunamas nedideliu kiekiu konc. druskos rūgšties, kurią įleidžiant kolbon, reikia žiūrėti, kad nepatektų oro. Kad nitrato tirpalas tekėtų kolbon, reikia šildyti ir žiūrėti, kad vamzdeliu D nepatektų kolbon gyvsidabrio (sumažėjus spaudimui). Po to viriama, kol visas NO susirenka eudiometre F. Užkimštas eudiometras pernešamas į pripildytą vandens aukštą cilinderį.

Įpylus kolbon daugiau druskos rūgšties, tuo pačiu geležies dichlorido tirpalu galima atlikti dar du nustatymus.

Eudiometras su azoto monoksidu laikomas apie 20 min aukštame cilinderyje, kad dujos įgytų vandens temperatūrą, kurią išmatavus, atskaitomas dujų tūris. Atskaitant dujų tūrį, eudiometras laikomas laikytuvu (ne šiltais pirštais), kad vandens meniskas jame sutaptų su vandens paviršiumi cilinderyje. Tuomet vidaus ir išorės spaudimai esti lygūs. Išorės ir vidaus spaudimai yra lygūs oro spaudimui (atskaitant). Oro spaudimas surandamas pagal barometro parodymą (atskaitomas barometras). Vidaus spaudimas susideda iš parcialinių vandens garų ir NO dujų spaudimų. Azoto monoksido parcialinis spaudimas sudarys barometro parodymo (B) ir sočių vandens garų spaudimo (W) skirtumą esamoje vandens temperatūroje. Ieškomas NO tūris (V_0) O^0 temperatūroje ir 760 mm spaudime surandamas iš formulės:

$$V_0 = Vt \frac{B - W}{760(1 + \alpha t)}$$

V_0 yra ieškomas NO tūris normalėse sąlygose.
Vt „ atskaitytas NO tūris.
B „ barometro parodymas.
W „ vandens sočių garų spaudimas t^0 temperatūroje.
α „ dujų skėtimosi koeficientas.
t „ dujų (vandens) temperatūra.

Iš formulės suradus V_0, apskaičiuojamas dujų svoris, žinant, kad gram-molekulė dujų užima 22,412 litrų. Apskaitytas NO svoris pervedamas į N_2O_5 ir išreiškiamas nuošimčiais.

Vandens garų spaudimas

t	W	t	W	t	W	t	W	t	W
5	6,534	12	10,497	19	16,346	26	24,988	33	37,418
6	6,998	13	11,162	20	17,392	27	26,505	34	39,565
7	7,492	14	11,908	21	18,495	28	28,101	35	41,827
8	8,017	15	12,699	22	19,659	29	29,782		
9	8,574	16	13,536	23	20,889	30	31,548		
10	9,165	17	14,421	24	22,184	31	33,405		
11	9,792	18	15,357	25	23,550	32	35,359		

10 lentelė

137. Vandenilio peroksidas

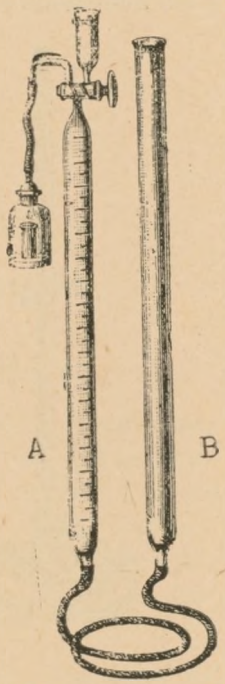
Sieros rūgštimi parūgštintas vandenilio paroksido tirpalas uždarame inde suleidžiamas su kalio permanganato tirpalo pertekliumi:

$$5H_2O_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + \\ + 8H_2O + 5O_2.$$

H_2O_2 kiekis ir jo tirpalo koncentracija apskaičiuojama pagal atsipalaidavusį deguonies tūrį.

Aparatas. Biuretės pavidalo cilinderis apačioje sujungtas gumine žarnele su kitu panašiu cilinderiu. Į cilinderio guminį kamštį įstatytas T pavidalo vamzdelis, kurio viena atšaka sujungta su nedidele kolbute. Antroji atšaka uždaroma užspausta gumine žarnele. 45 fig. pavaizduotame aparate vietoje guminio kamščio imamas dvigubas čiaupas.

Darbo eiga. Cilinderiai iki pusės pripilami vandens. Analizuojamas tirpalas praskiedžiamas matavimo kolboje, kad jo koncentracija neviršytų 0,5%. Į mėgintuvėlį įpilama 10 ml konc. $KMnO_4$ tirpalo. Mėgintuvelis įdedamas į kolbutę. Paimama pipete 20 ml praskisto H_2O_2 tirpalo, supilama į kolbutę ir pridedama 20 ml prask. H_2SO_4 tirpalo. Kolbutė atsargiai užkemšama. Spaustukas (čiaupas) atleidžiamas ir, keliant cilinderį B, cilinderis A iki nulinio padalinimo pripildomas vandens. Užspaudus spaustuką (užsukus čiaupą) įsitikinama, ar sujungimai ir kamščiai nepraleidžia oro (nuleidus cilinderį B). Po to, atsargiai palenkus kolbutę, sumaišomi H_2O_2 ir $KMnO_4$ tirpalai. Cilinderis B laikomas taip, kad vandens paviršius būtų maždaug tokiame aukštyje, kaip A. Nustojus atsipalaiduoti deguoniui (tūris nebedidėja), keletą kartų supurtoma kolbutė, laikant ją ties kamščiu, kol O_2 tūris lieka pastovus. Kolbutėje turi likti permanganato perteklius.



45

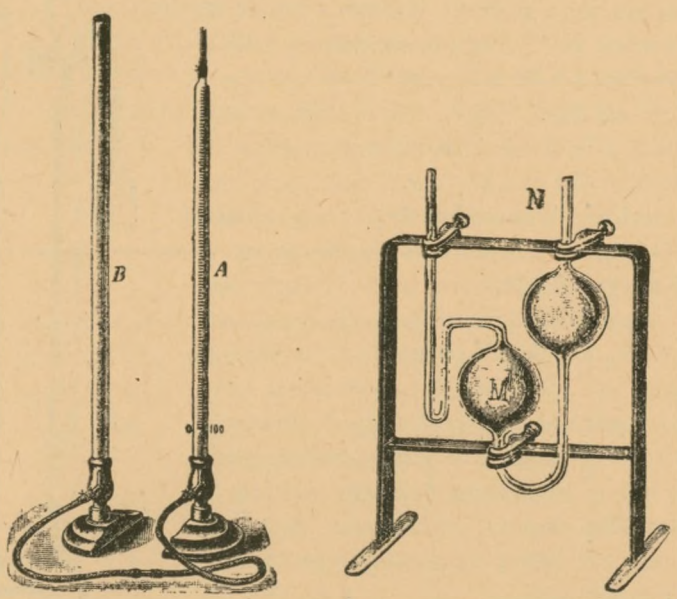
Palaukiama 5—10 min ir atskaitomas deguonies tūris, oro temperatūra arti A cilinderio ir barometro parodymas. Atskaitant O_2 tūrį, A ir B cilinderių vandens paviršiai turi būti viename aukštyje. Atskaitytas O_2 tūris redukojamas prie normalių sąlygų, kaip 136 psk. Hidro peroksido tirpalo koncentracija apskaičiuojama pagal redukuotą deguonies tūrį. 34 gr H_2O_2 atpalaiduoja 22412 ml deguonies.

138. Deguonis

Deguonies kiekis dažniausiai nustatomas ore. Atmatuotas oro tūris plakamas su šarminiu pirogalolo — $C_6H_3(OH)_3$ tirpalu. Pirogalolas prijungia deguonį ir virsta įvairiais kondensacijos produktais. Oro tūrio sumažėjimas ir bus deguonies kiekis.

Aparatas. Hempel'io biuretės A apatinis galas sujungtas gumine žarnele su cilideriu B. Viršutinis biuretės galas sujungtas kapiliariniu vamzdeliu su Hempel'io pipete. Pipete įtvirtinta rėmeliuose. Kapiliaro galus jungiančios guminės žarnelės užspau-

džiamos spaustukais. Biurete A ir cilinderis B pripilami iki pusės vandens. Pipetės rutuliai iki pusės prisiurbiami tokio tirpalo: 1 tūris 25% pirogalolo tirpalo sumaišomas su 5—6 tūriais konc. (3 : 2) kalio hidroksido tirpalu.



46 fig.

Darbo eiga. Atsargiai pučiant pro guminę žarnelę N, pipetės rutulys M pripildomas pirogalolo tirpalu. Tirpalas įeina į lankstytą kapiliarą. N ir O spaustukai užspaudžiami. Nuo biuretės galo numaunama žarnelė. Leidžiant žemyn cilinderį B, prisiurbiama biuretėn 100 ml oro ir vėl užmaunama žarnelė. Užmaunant žarnelę, vandens paviršius biuretėje turi būti ties padalinimu „100“ ir viename aukštyje su vandens paviršium cilinderyje B. Užmovus žarnelę, cilinderis B pakeliamas aukštyn; visi spaustukai atleidžiami ir oras suvaromas į pipetę. Vandeniui patekus į kapiliarą, spaustukai užspaudžiami ir biuretė atjungiama. Pipetės turinys stipriai plakamas 15—30 min. Po to pakeliamas aukštyn cilinderis B, kad biuretė prisipildytų vandens. Biuretė prijungiama prie pipetės, cilinderis B nuleidžiamas žemyn, spaustukai atleidžiami ir oras (be deguonies) suvaromas į biuretę. Po to spaustukai vėl užspaudžiami ir biuretėje esąs oro tūris atskaitomas. Atskaitymo metu vandens paviršiai biuretėje ir cilinderyje B turi būti viename aukštyje.

XIII. SKYRIUS

SPALVOTŲ (VARIO) LYDINIŲ ANALIZĖ

139. Lydinių analizės charakteristika

Analizinėje chemijoje į lydinius žiūrima, kaip į palaidų metalų arba į jų druskų mišinius. Suprantama, kad juos gali sudaryti daug sudedamųjų dalių įvairiuose svorio santykiuose. Atskirų metalų nustatymams kliudo kartu esantieji kiti metalai. Dėl šios priežasties lydinių analizė kartais būna labai sunki ir paini. Dažniausiai naudojamasi svorio metodais, nors kai kuriais atvejais galima sėkmingai taikyti ir kitus metodus.

Lydiniai būna įvairios formos gabalų pavidalu. Analizei tinka tik susmulkintas lydinys. Smulkinama juos sukarpant, gręžiant arba dilinant. Lydinio paviršius prieš smulkinimą mechaniškai nuvalomas. Jei turimas analizei lydinys yra smulkus (druožlės arba milteliai), tad reikia žiūrėti, kad jame nebūtų pašalinių priemaišų, kaip smėlio, medžio arba kito lydinio gabaliukų. Pastebėtas priemaišas reikia rūpestingai išrinkti. Labai dažnai lydinių druožlės būna užterštos riebalais arba tirpstančiomis vandenyje druskomis. Tokiu atveju druožlės perplaunamos, dekantuojant vandenį, alkoholį ir eterį. Vanduo išplauna druskas, alkoholis pašalina vandenį, o eteris ištirpina riebalus. Po to išdžiovinama prie 50°. Paruoštas analizei lydinys laikomas sveriamajame stiklelyje arba bonkutėje su pritrintu kamščiu.

Jei lydinio kokybinė sudėtis nėra žinoma, tad, prieš darant kiekybinę analizę, turi būti atlikta p i l n a kokybinė analizė. Nuo kievienos lydinio sudedamosios dalies buvimo ar nebuvimo pareina vieno ar kito kiekybinės analizės metodo pasirinkimas

ir pasirinkto metodo sėkmingumas. Lydiniai, pareinamai nuo jų sudėties, skirstomi į kelias rūšis. Kiekvienos rūšies lydiniai skiriasi priemaišų kokybe ir kiekybe ir dažnai tenka juos analizuoti skirtingais metodais. Mažo priemaišų kiekio atskyrimas kartais nukreipia darbą visai kita linkme.

Analizei pasveriamas medžiagos kiekis pareina nuo lydinio rūšies ir svyruoja nuo 0,2 iki kelių gramų. Pasverta analizei medžiaga dedama į 100—300 ml stiklinę ar lėkštę, kuri uždengiama laikrodžio stiklu, ir lydinys tirpinamas reikiamoje rūgštyje arba rūgščių mišinyje. Jei pats tirpinimo metodas nereikalauja tam tikro rūgšties kiekio, tai reikia stengtis pavartoti kiek galint mažiau rūgščių. Lydiniui ištirpus, laikrodžio stiklas nuplaunamas vandeniu į tirpalą. Lydiniui netirpstant arba nustojus tirpti šaltoje rūgštyje, stiklinė su tirpalu šildoma ant vandens tynės. Tirpinimas atliekamas traukos spintoje. Jei, metalui ištirpus, lieka iš pažiūros lengvų neištirpusių dalių nežymus kiekis, galima į jas dėmesio nekreipti. Likus žymesniam neištirpusių nuosėdų kiekiui, jos nufiltruojamos per popierinį filtrą, perplaunamos praskiesta lydinio tirpinimui vartota rūgštimi ir vandeniu. Tai paprastai būna SiO_2 (SnO_2, Sb_2O_3) arba anglis. Ne visada yra patogu viename ir tame pačiame lydinio kiekyje nustatyti visas jo sudedamąsias dalis. Tokiu atveju yra pasveriamos kelios lydinio porcijos, kurios analizuojamos atskirai.

140. Vario lydiniai

Į šių lydinių sudėtį, be vario, įeina didesniais kiekiais cinkas (misingis) arba alavas (bronza) ir, kaip priemaišos, švinas, fosforas ir geležis. Be suminėtų elementų, kartais dar būna aliuminis (aliuminio bronza), magnis, silicis ir net manganas. Tos rūšies lydiniuose vyrauja spalvotas varis, todėl ir jie dažniausiai būna spalvoti. Spalva keičiasi nuo gelsvos iki vario raudonumo. Jei vario kiekis neviršija 50%, lydinys gali atrodyti beveik baltas.

Vario lydinių analizėje dažnai naudojamasi elektrolize, ypač tais atvejais, kur nereikalinga atlikti pilna analizė. Elektrolize nustatomas varis, cinkas ir kartais švinas. Visi kiti metalai ir fosforas nustatomi svorio metodais.

Vario lydinių sudėtis

	Cu%	Zn%	Pb%	Sn%	P%	Al%	Fe%
Tombakas	89,0	11,0					
Misingis	62,6	37,4					
„	58,0	39,0	3,0				
„	57,8	40,6	1,4	0,2			
Bronza	81,0	10,0	0,5	8,5			
„	63,0	5,7	0,2	31,1			
Fosforinė bronza	80,0	2,5	1,5	15,7	0,3		
„	84,5	2,2	0,4	12,2	0,4		0,3
Fosforo varis	85,0				15,0		
Monetų lydinys	90,0					10,0	
„	95,0	1,0		4,0			

11 lentelė

141. Vario ir cinko lydiniai (misingis). Svorio metodas

Lydinys ištirpinamas praskiestoje azoto rūgštyje:

$$3CuZn + 16HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 3Zn(NO_3)_2 + 4NO + 8H_2O.$$

Tirpalas parūgštinamas druskos ar sieros rūgštimi ir varis nusėdinamas sieros vandeniliu (CuS). Cinkas nusėdinamas amonio fosfatu ($ZnNH_4PO_4$) vario sulfido filtrate.

Žemiau aprašytas vario atskyrimas nuo cinko taip pat tinka atskirti varį nuo visų amonio sulfido (II) grupės metalų.

Vario nustatymas. Apie 0,3—0,4 gr susmulkinto lydinio dedama į 150—200 ml talpos stiklinę. Uždengiama laikrodžio stiklu ir apipilama 2—3 ml praskiestos (2N) azoto rūgšties. Šildoma ant vandens tynės traukos spintoje, kol lydinys ištirpsta. Lydiniui ištirpus, laikrodžio stiklas nuplaunamas vandeniu stiklinėn. Tirpalas praskiedžiamas iki 50 ml ir pridedama 5 ml konc. druskos rūgšties. Į pašildytą tirpalą leidžiama 10—20 min nestipri H_2S

srovė. Po to viskas praskiedžiama karštu vandeniu iki 100 ml ir dar 20—30 min leidžiamas sieros vandenilis, kad pilnai nusėdintų varį. Nusėdusios vario sulfido nuosėdos tuojau po to filtruojamos per popierinį filtrą. Stengiamasi, kad filtras visą laiką būtų pilnas skysčio. Skysčiui iš filtro ištekėjus, vario sulfidas susisiekia su oru ir deguonies įtakoje virsta vario sulfatu, kuris ištirpęs lenda per filtrą (žiūr. vario nustatymą 40 psk.).

Nufiltruotos nuosėdos 2—3 kartus perplaunamos prisotinta sieros vandeniliu $\frac{N}{1}$ druskos rūgštimi. Ji ištirpina nusėdusį cinko sulfidą. Galutinai nuosėdos perplaunamos sieros vandeniliu prisotintu ir acto rūgštimi parūgštintu vandeniu. Acto rūgštis, kaip elektrolitas, neleidžia vario sulfidui tirpti (koloidas). Sieros vandenilis apsaugo nuo oksiduojančio deguonies veikimo.

Perplautos vario sulfido nuosėdos apdžiovinamos, bet dar drėgnos atsargiai sudeginamos ir kaitinamos degikliu ar elektros krosnyje iki pastovaus svorio. Kaitinamas vario sulfidas virsta vario oksidu. Vario kiekis lydinyje apskaičiuojamas pagal vario oksido svorį.

P a s t a b o s. 1. Vario sulfido nuosėdas reikia kuo greičiausiai dar drėgnas sudeginti, nes ore jos virsta $CuSO_4$, kuris labai sunkiai paverčiamas CuO. Svarbu, kad tiglyje būtų ne daugiau, kaip 0,2 gr vario oksido, nes didesnius jo kiekius sunku iškaitinti dėl pasidariusio vario sulfato. Tuo būdu gaunami per aukšti rezultatai variui.

2. Jeigu lydinyje yra daug vario arba paimta per daug medžiagos ir CuS nuosėdų gaunama per 0,2 gr, tad nufiltruotos ir perplautos CuS nuosėdos ištirpinamos azoto rūgštyje. Tirpalas praskiedžiamas matavimo kolboje, iš kurios pipete imama tik tirpalo dalis ir jame nustatomas varis, kaip yra aukščiau aprašyta. CuS nuosėdas galima deginti Rosé metodu (žiūr. 41 psk.).

3. Jei lydiniui tirpinti paimama daug azoto rūgšties, tad dalis jos lieka nesureagavusi ir vėliau oksiduoja sieros vandenilį. Prieš leisiant sieros vandenilį, reikia pašalinti azoto rūgštį. Tam tikslui tirpalas išgarinamas beveik sausai. Išsiskyrusios druskos ištirpinamos druskos arba sieros rūgštyje ir tik tada nusėdinamas varis.

C i n k a s. Vario sulfido filtratas nugarinamas iki mažo tūrio ir tuo išvaromas sieros vandenilis. Garinama, kol nebelieka H_2S

kvapo. Išsiskyriusios sieros nuosėdos (H_2S oksidavimosi produktas) nufiltruojamos per paprastą popierinį filtrą. Filtras gerai perplaunamas karštu vandeniu. Plovimui vartotas vanduo surenkamas kartu su rūpimu filtratu. Tuo būdu nenustojama cinko. Filtratas praskiedžiamas iki 80—100 ml. Rūgšties perteklius neutralinamas konc. amoniaku. Tirpalas praskiedžiamas iki reikiamo tūrio ir nustatomas cinkas, kaip yra 32 psk. aprašyta.

Jei lydinyje yra geležies, tad ji atskiriama ir nustatoma, kaip yra cinko sulfido (sfalerito) analizėje 210 psk. aprašyta.

142. Vario ir cinko lydinių elktrolizė

Lydinys ištirpinamas azoto rūgštyje. Nitratai paverčiami sulfatais, garinant su sieros rūgšties pertekliumi. Varis katodo paviršiuje išskiriamas 2-jų voltų švino akumuliatoriumi rūgščiame sulfatų tirpale. Likęs tirpalas ($ZnSO_4$) stipriai pašarminamas natrio šarmais ir cinkas katodo paviršiuje išskiriamas 4 voltų švino akumuliatoriumi. Cinkas išskiriamas padengtame variu (ar sidabru) katodo paviršiuje, nes jis gadina platiną. Žemiau aprašytas vario atskyrimas tinka atskirti varį taip pat ir nuo nikelio, kobalto, mangano, geležies ir t. t.

Darbo eiga. 0,3—0,5 gr lydinio uždengtoje lėktėje ištirpinama 5—7 ml prask. azoto rūgšties. Laikrodžio stiklas nuplaunamas lėkštėn ir pridedama 2—3 ml konc. sieros rūgšties. Tirpalas garinamas ant vandens tynės, kol tik garuoja. Tuo būdu pašalinama azoto rūgštis. Lėkštės turinys suplaunamas į 200 ml stiklinę ir praskiedžiamas iki 100—200 ml. Varis išskiriamas katodo paviršiuje praskiestame tirpale, kaip yra 54 psk. aprašyta. Išsiskyrus variui, bet dar neišjungus elektros srovės, elektrodai su stovu palengva keliami iš tirpalo ir tuo pačiu laiku plaunami karštu vandeniu. Vanduo pilamas plona srove iš plovimo kolbos tiesiog ant elektrodų. Nutekantis nuo elektrodų vanduo patenka tirpalan. Nuplovus elektrodus, akumuliatorius išjungiamas. Variu padengtas katodas nuplaunamas alkoholiu, išdžiovinamas prie 70° ir pasveriamas. Pasvertas katodas (apdengtas variu) vartojamas cinkui išskirti.

Zinko nustatymas. Išskyrus varį, jei reikia, tirpalas ($ZnSO_4$) koncentruojamas ir pašarminamas konc. natrio hidroksido tirpalu. Natrio hidroksido tirpalas lašinama maišant lazdele tiek, kad natrio šarmų pertekliuje ištirptų atsiradusios cinko hidroksi-

do nuosėdos (Na_2ZnO_2). Po to dar pridedama tiek natrio hidroksido tirpalo, kad 1 mol. $ZnSO_4$ tektų 10 mol. NaOH.
100 ml tirpalo turi būti apie 12 gr NaOH. Taip paruoštame tirpale cinkas nustatomas taip, kaip yra 60 psk. aprašyta.

143. Vario nustatymas tūrio metodu

Azoto rūgštyje ištirpintas lydinys paveikiamas kalio jodido pertekliumi:

$$2Cu^{++} + 4I^- = 2CuI + I_2.$$

Išsiskyręs palaidas jodas nutitruojamas natrio tiosulfatu. Iš parašytos reakcijos matome, kad varis yra vienekvivalentinis.

Šis vario nustatymas tinka tik tada, kai lydinyje nėra geležies. Pasidariusi trivalentė geležis taip pat oksiduoja kalio jodidą ir atpalaiduoja jodą.

Darbo eiga. 0,2—0,3 gr lydinio 300—500 ml stiklinėje ištirpinama kiek galint mažesniame prask. azoto rūgšties kiekyje. Azoto oksidai kuo rūpestingiausiai pašalinami, virinant arba garinant tirpalą ant vandens tynės. Stiklinės sienelės nuplaunamos vandeniu. Gautas tirpalas pašarminamas amoniaku ir po to silpnai parūgštinamas acto rūgštimi. Tirpalan pridedama 2 gr ištirpinto kalio jodido ir išskirtas jodas nutitruojamas tiosulfato tirpalu, kaip yra 105 psk. aprašyta.

144. Vario, cinko ir švino lydiniai. Svorio metodas

Lydinys ištirpinamas azoto rūgštyje. Švinas atskiriamas sieros rūgštimi ($PbSO_4$). Varis nusėdinamas sieros vandeniliu rūgščiame tirpale (CuS). Cinkas nusėdinamas amonio fosfatu ($Zn . NH_4 . PO_4$).

Švino nustatymas. 0,3 — 0,5 gr lydinio uždengtoje lėkštėje ištirpinama praskiestoje azoto rūgštyje. Lydiniui ištirpus, uždengimui vartotas stiklas nuplaunamas lėkštėn. Tirpalan pridedama 3—4 ml konc. sieros rūgšties ir kiek galima išgarinama ant vandens tynės. Lėkštėje lieka pridėtoji sieros rūgštis ir metalų sulfatų kristalai. Po to lėkštė statoma ant asbestuoto tinklelio ir, judinant degiklį, atsargiai kaitinama, kol pradeda atsipalaiduoti balti, sunkūs sieros rūgšties garai. Tuo būdu kiekybiškai pašalinama azoto rūgštis. Ji didina švino sulfato nuosėdų tirpingumą.

Ataušus lėkštei, jos turinys praskiedžiamas iki 50 ml. Maišoma stikline lazdele, kol cinko ir vario sulfatai ištirpsta. Po to pridedama 10—15 ml alkoholio ir sumaišoma. Alkoholis sumažina švino sulfato tirpingumą. $PbSO_4$ nuosėdos paliekamos 10—24 val nusistoti, po to nufiltruojamos per Gooch'o arba filtravimo tiglį ir perplaunamos 2N sieros rūgštimi. Po to dar 2—3 kartus perplaunamos alkoholiu, kad galima būtų išplauti sieros rūgštį. Nuosėdos džiovinamos džiovinimo spintoje prie 170—180° iki pastovaus svorio. Švino kiekis apskaičiuojamas pagal švino sulfato nuosėdų svorį.

P a s t a b o s. 1. Jei $PbSO_4$ nuosėdos filtruojamos vietoje Gooch'o tiglio per farforinį tiglį-filtrą, tad jos alkoholiu neplaunamos. Tiglis su nuosėdomis kaitinamas 10—15 min arti raudonos kaitros (apie 400°) iki pastovaus svorio.

2. Švino sulfato nuosėdas galima filtruoti taip pat ir per tankų popierinį be pelenų filtrą ir sverti paprastame tiglyje. Daroma taip: nufiltruotos ir perplautos, kaip aukščiau aprašyta, nuosėdos išdžiovinamos kartu su filtru ir sudeginamos; kaitinama, kol filtro anglis visiškai sudega; degant filtrui, $PbSO_4$ dalis redukuojasi iki Pb, kuris reikia vėl paversti švino sulfatu; tam tikslui į tiglį pilama 0,5—1 ml perpus vandeniu praskiestos NHO_3 ir ant vandens tynės sausai išgarinama; po to į tiglį įlašinama 1—2 lašai konc. H_2SO_4; atsargiu kaitinimu išgarinamas sieros rūgšties perteklius ir sveriama:

$$PbSO_4 \longrightarrow Pb \longrightarrow Pb(NO_3)_2 \longrightarrow PbSO_4.$$

Perkaitintas $PbSO_4$ virsta švino oksidais, kurie pažįstami iš gelsvai oranžinės spalvos. Pastebėjus baltų $PbSO_4$ nuosėdų spalvos pakitėjimą (pakraščiuose), reikia garinimą su azoto ir sieros rūgštimi pakartoti, kad pasidariusieji oksidai vėl būtų paversti sulfatais (žiūr. 27 psk.).

V a r i s i r c i n k a s. Švino sulfato filtratas nugarinamas stiklinėje iki $^1/_3$ buvusio tūrio. Tuo būdu išvaromas alkoholis. Po to apskaičiuojamas esantis tirpale sieros rūgšties kiekis. Reikia turėti galvoje sieros rūgštį pridėtą švinui nusėdinti ir suvartotą sieros rūgštį nuosėdoms perplauti. Tirpalas praskiedžiamas tiek, kad jame būtų 6—8% sieros rūgšties. Varis nusėdinamas sieros vandeniliu ir po to cinkas nusėdinamas fosfatais, kaip yra 141 psk. aprašyta (Cu, Zn lydinio analizė).

145. Vario, cinko ir švino lydinių elektrolizė

Švinas ir varis nustatomi kartu, elektrolizuojant azoto rūgšties pertekliuje. Varis išskiriamas katodo paviršiuje, o prie anodo išsiskiria švinas, kaip peroksidas — PbO_2. Tirpalan dedama šlapalo, kad būtų suardytas elektrolizės metu pasigamintantis hidronitritas:

$$2HNO_2 + CO(NH_2)_2 = CO_2 + 2N_2 + 3H_2O.$$

HNO_2 tirpina švino peroksidą. Metodas tinka tada, jei yra nedaug švino (0,1—7%).

Darbo eiga. 0,5—0,8 gr lydinio (Pb, Cu, Zn) 250 ml uždengtoje stiklinėje apipilama 20 ml konc. azoto rūgštimi. Reakcijai sustojus, šildoma ant vandens tynės, kol lydinys ištirpsta ir pasišalina rudos NO_2 dujos. Po to praskiedžiama iki 70 ml ir elektrolizuojama 4 voltų akumuliatoriumi, nustačius varžynu potencialų skirtumą tarp elektrodų 2,3—2,5 voltų. Katodu imamas platininis tinklelis, o anodu—šiurkštus (matinis) platinos cilinderis. Sujungimo schema, kaip 55 psk. Po 30 min pridedama 1 gr šlapalo, ištirpinto 10 ml vandens, ir dar 30 min leidžiama srovė. Po to pridedama 100 ml karšto vandens ir elektrolizuojama, kol visas varis išsiskiria. Neišjungiant srovės, elektrodai iškeliami iš tirpalo ir įstatomi į stiklinę su vandeniu. Po 5—10 min išjungiama srovė. Katodas nuplaunamas vandeniu, alkoholiu, išdžiovinamas prie 70° ir pasveriamas (Cu). Anodas atsargiai nuplaunamas vandeniu, padžiovinamas 1 val prie 190—200° ir pasveriamas (PbO_2). Švino kiekis apskaičiuojamas nuošimčiais pagal PbO_2 svorį. Anodas nuvalomas, kaip yra 61 psk. aprašyta.

146. Vario, cinko, švino ir alavo lydiniai (bronza)

Lydinys ištirpinamas azoto rūgštyje. Alavas virsta netirpia meta alavo rūgštimi, o kiti metalai—nitratais:

$$3Sn + H_2O + 4HNO_3 = 3H_2SnO_3 + 4NO.$$

H_2SnO_3 nufiltruojama, iškaitinama ir pasveriama kaip SnO_2.

Švinas atskiriamas sieros rūgštimi ($PbSO_4$). Varis nusėdinamas sieros vandeniliu rūgščiame tirpale (CuS) ir pasveriamas kaip CuO. Cinkas nusėdinamas amonio fosfatu ($Zn . NH_4 . PO_4$).

Alavo nustatymas. Apie 0,5—0,7 gr susmulkinto lydinio apipilama 100 ml stiklinėje 3 ml vandens. Stiklinė uždengiama

laikrodžio stiklų. Įpilama stiklinės snapeliu 6 ml rūkstančios (d = 1,5) azoto rūgšties. Reakcijai sustojus ir nustojus skirtis rudoms NO_2 dujoms, stiklinė statoma ant vandens tynės ir beveik sausai išgarinama. Garinant, kiekybiškai išsiskiria H_2SnO_3. Likusios stiklinėje nuosėdos sušlapinamos konc. HNO_3. Visa tatai praskiedžiama verdančiu vandeniu iki 50 ml ir gerai sumaišoma. Po to uždengiama laikrodžio stiklu ir statoma ant vandens tynės nusistoti. H_2SnO_3 aukštesnėje temperatūroje greičiau ir pilniau nusėda. Kai tirpalas nusistoja (po 1—1,5 val), nuosėdos nufiltruojamos per tankų popierinį be pelenų filtrą ir perplaunamos karštu azoto rūgštimi parūgštintu vandeniu. Azoto rūgštis neleidžia susidaryti alavo rūgšties zoliui. Perplautos nuosėdos išdžiovinamos ir drauge su filtru (geriau yra deginti atskirai) sudeginamos tiglyje. Kaitinama elektros krosnyje ar pučiamuoju degikliu iki pastovaus svorio. Kaitinamas H_2SnO_3 virsta alavo dioksidu. Alavo kiekis apskaičiuojamas pagal SnO_2 svorį.

Degantis filtras redukuoja SnO_2 nuosėdas ($SnO_2 \longrightarrow Sn$), todėl patartina, visiškai filtrui sudegus, ataušinti tiglį, pridėti 1 ml konc. HNO_3 ir sausai išgarinti ant vandens tynės. Po to kaitinama (pradžioje atsargiai) iki pastovaus svorio:

$$SnO_2 \longrightarrow Sn \longrightarrow H_2SnO_3 \longrightarrow SnO_2.$$

P a s t a b a. Aprašytu būdu gaunamos SnO_2 nuosėdos visada būna užterštos kitų metalų oksidais. Jei lydinyje yra fosforo, jis kiekybiškai būna alavo rūgšties absorbuotas. SnO_2 (H_2SnO_3) užsiteršimo laipsnis pareina nuo esamų metalų kiekių tarpusavio santykio ir nuo lydinio vienokio ar kitokio tirpinimo būdo. Norint turėti tikslių analizės duomenų SnO_2 valomas. Tam tikslui iškaitintos iki pastovaus svorio nuosėdos stikline lazdele sutrinamos ir tame pat tiglyje sumaišomos su šešiais kartais didesniu bevandenio natrio karbonato ir sieros mišinio (1 : 1) kiekiu. Tiglis uždengiamas dangteliu ir atsargiai kaitinamas maža liepsna, kol sieros perteklius išgaruoja ir sudega (10—20 min). SnO_2 virsta Na_2SnS_3, o visi absorbuoti metalai — sulfidais. Tigliui ataušus, jo turinys ištirpinamas keliuose ml karšto vandens. Na_2SnO_3 ištirpsta, o metalų sulfidai palieka nuosėdose. Vario sulfido dalis taip pat gali ištirpti, nes tirpale yra ir natrio polisulfidų, kuriuose tirpsta CuS.

Visam vario sulfidui išskirti pridedama tirpalan truputis natrio sulfito — Na_2SO_3 ir pašildoma. Natrio sulfitas suardo polisulfidus ir, ištirpęs CuS, nusėda. Sulfidų nuosėdos filtruojamos per po-

pierinį be pelenų filtrą, plaunamos keletą kartų karštu 1—2% Na_2S tirpalu ir galutinai perplaunamos H_2S prisotintu vandeniu. Perplautos nuosėdos sudeginamos ir kaitinamos iki pastovaus svorio. Gautąjį svorį atėmus iš nevalyto SnO_2 svorio, surandamas grynо SnO_2 kiekis. Kaitinami sulfidai virsta oksidais, kurie tame pačiame tiglyje ištirpinami azoto rūgštyje ir prijungiami prie H_2SnO_3 filtrato.

Likusių metalų nustatymas. H_2SnO_3 filtratas perpilamas lėkštėn, pridedama 3—4 ml konc. H_2SO_4 ir nustatomas švinas, kaip yra 144 psk. aprašyta. Varis ir cinkas švino sulfato filtrate nustatomi, kaip 141 psk. aprašyta.

147. Vario, cinko, švino, alavo ir fosforo lydiniai

Fosforinė bronza

Lydinys ištirpinamas azoto rūgštyje. Varis, cinkas ir švinas virsta tirpiais nitratais. Alavas virsta netirpia meta rūgštimi, kuri adsorbuotu fosforo pentoksidu ir kitų metalų oksidų priemaišo-

$$6P + 10HNO_3 = 3P_2O_5 + 10NO + 5H_2O.$$

Nusėdusi alavo meta rūgštis — H_2SnO_3 nufiltruojama drauge su adsorbuotu fosforo pentoksidu ir kitų metalų oksidų priemaišomis ir kaitinama. Tuo būdu pasveriamas visas alavas SnO_2 ir fosforas — P_2O_5 pavidalu kartu su nedideliu kiekiu adsorbuotų metalų oksidų (CuO, PbO, ZnO). Pasvertos nuosėdos lydomos su soda ir siera ir metalų oksidų priemaišų kiekis nustatomas, kaip 146 psk aprašyta. Tuo būdu nustatomas bendras SnO_2 ir P_2O_5 kiekis.

Atskirti ir pasverti metalų oksidai ištirpinami azoto rūgštyje ir prijungiami prie alavo rūgšties filtrato. Gautame tirpale švinas nustatomas, kaip 144 psk. aprašyta. Varis ir cinkas nustatomi sulfato filtrate, kaip 141 psk. aprašyta.

Fosforas nustatomas atskiroje lydinio dalyje ir, jo kiekį (P_2O_5) atėmus iš bendro $SnO_2 + P_2O_5$ kiekio, gaunamas grynо SnO_2 kiekis. Fosforą nustatant, lydinys oksiduojamas azoto rūgštimi. Pasidariusieji nitratai ir oksidai sulydomi su natrio sulfidu — Na_2S ir siera:

$$Cu(NO_3)_2 + Na_2S = CuS + 2NaNO_3;$$

$$4H_2SnO_3 + 7Na_2S + 12S = 4Na_2SnS_3 + 3Na_2SO_4 + 4H_2S;$$

$$P_2O_5 + 3Na_2S + 3H_2O = 2Na_3PO_4 + 3H_3S.$$

Natrio tiostanatas ir natrio fosfatas ištirpsta vandenyje, o nusėdusieji metalų sulfidai nufiltruojami ir atskiriami. Tiostanatas suskaldomas rūgštimi:

$$Na_2SnS_3 + 2HCl = 2NaCl + SnS_2 + H_2S.$$

Alavo disulfidas nufiltruojamas ir filtrate nustatomas fosfato kiekis.

Darbo eiga. 0,5 gr susmulkinto lydinio apipilama nedidelėje uždengtoje stiklinėje 2—3 ml vandens ir pridedama 6 ml rūkstančios (d = 1,5) azoto rūgšties. Lydiniui ištirpus, negryna meta alavo rūgštis nufiltruojama, pasveriama ir joje esąs oksidų kiekis nustatomas, kaip 146 psk. pastaboje aprašyta.

Atskirti oksidai ištirpinami azoto rūgštyje, prijungiami prie likusių nitratų ir tirpale nustatomi visi metalai.

Fosforo nustatymas. 1—3 gr lydinio, pasverto dideliame uždengtame porceleniniame tiglyje, apipilama 2 ml vandens ir atsargiai po truputį pripilama 8 ml konc. (d = 1,5) azoto rūgšties. Kai reakcija sustoja, tiglis šildomas ant vandens tynės, kol lydinys visiškai susioksiduoja. Baigus oksidavimą, laikrodžio stiklas nuplaunamas tiglin ir tirpalas ant vandens tynės sausai išgarinamas. Likusios tiglyje druskos stikline lazdele sutrinamos ir sumaišomos su natrio sulfidu — Na_2S ir sieros mišiniu. Vienam gramui paimto lydinio imama 6 gr kristalinio natrio sulfido ir 0,3 gr sieros. Mišinys tame pat tiglyje atsargiai maža liepsna sulydomas. Lydymo metu patartina maišyti. Natrio sulfidas susilydo savo kristalizaciniame vandenyje. Ataušinta masė ištirpinama 100 ml karšto vandens su trupučiu $NH_4 . NO_3$ ir suplaunama stiklinėn. Uždengta stiklinė 1 val pašildoma ant vandens tynės. Nusėdę metalų sulfidai nufiltruojami ir perplaunami Na_2S turinčiu karštu vandeniu.

Perplautų sulfidų nuosėdas galima ištirpinti azoto rūgštyje ir nustatyti šviną varį ir cinką, kaip yra 144 psk. aprašyta.

Metalų sulfidų filtratas silpnai parūgštinamas druskos rūgštimi (lakmuso popieris) arba neutralinamas druskos rūgštimi ir parūgštinamas acto rūgštimi. Išsiskyrusios SnS_2 nuosėdos paliekamos per naktį (15—20 val) nusistoti. Kitą dieną jos nufiltruojamos ir perplaunamos. Plauti reikia silpnai acto rūgštimi parūgštintu 2—3% amonio nitrato tirpalu. Alavo disulfido filtratas parūgštinamas konc. azoto rūgštimi (apie 30 ml) ir sausai išgarinamas ant vandens tynės. Tuo būdu fosforas visiškai suoksiduojamas. Likusios druskos apipilamos 7 — 8 ml konc. druskos

rūgšties ir 50 ml karšto vandens ir maišomos, kol ištirpsta. Neištirpusios dalys nufiltruojamos, perplaunamos ir išmetamos. Filtratas neutralinamas (maždaug) konc. amoniaku ir fosfato kiekis nustatomas, kaip yra 29 psk. aprašyta.

148. Vario ir fosforo lydiniai

Šie lydiniai vartojami metalų pramonėje, gaminant, kitus fosforo turinčius, vario lydinius. Lydinys oksiduojamas azoto rūgštimi. Varis virsta nitratu, o fosforas fosforo rūgštimi:

$$6P + 10HNO_3 + 4H_2O = 6H_3PO_4 + 10NO.$$

Varis nusėdinamas sieros vandeniliu ir pasveriamas, kaip oksidas. Fosfatas nusėdinamas magnio chloridu ir pasveriamas, kaip magnio pirofosfatas ($Mg_2P_2O_7$).

Darbo eiga. 0,5 gr lydinio uždengtoje stiklinėje apipilama vandeniu. Po truputį dedama konc. azoto rūgšties ir šildoma, kol ištirpsta. Tirpalas beveik sausai išgarinamas ant vandens tynės. Fosforą visiškai suoksiduoti, pridedama 5 —7 ml konc. druskos rūgšties ir 0,5 ml konc. azoto rūgšties ir dar kartą išgarinama. Stiklinės turinys ištirpinamas 150 ml krašto vandens ir parūgštinamas 5 ml konc. druskos rūgšties. Gautame tirpale varis nusėdinamas sieros vandeniliu, kaip yra 141 psk. aprašyta.

Sieros vandeniliui pašalinti vario sulfido filtratas garinamas. Jei lydinyje nebuvo geležies, tad fosfatas nustatomas nugarintame filtrate, kaip yra 29 psk. aprašyta. Jei lydinyje yra geležies, tad fosfatas nusėdinamas amonio molibdatu panašiai, kaip plieno analizėje 172 psk. yra aprašyta.

149. Vario ir aliuminio arba magnio lydiniai

Lydinys ištirpinamas druskos rūgštyje, į kurią pridedama truputis azoto rūgšties. Pasitaikantis lydinyje silicis atskiriamas. Filtrate esąs varis nusėdinamas sieros vandeniliu. Vario sulfido filtrate esąs aliuminis nusėdinamas amoniaku, o magnis fosfatais.

Varį galima nustatyti elektrolize, kaip 142 psk., arba tūrio metodu, kaip 143 psk. aprašyta.

Vario nustatymas. 0,3—0,5 gr lydinio uždengtoje lėkštėje apipilama 5—10 ml vandens, pridedama 5 ml konc. druskos rūgšties ir keli lašai konc. azoto rūgšties. Lydiniui ištirpus, tirpa-

las išgarinamas ant vandens tynės. Silicio rūgščiai visiškai išskirti pripilama 5 ml konc. HCl, dar kartą sausai išgarinama ir 30 min šildoma spintoje prie 100°. Sausos druskos apipilamos 8—10 ml konc. HCl. Tirpalas praskiedžiamas karštu vandeniu iki 60 ml ir pašildomas. Išsiskyrusios silicio rūgšties nuosėdos (jei lydinyje buvo silicio) nufiltruojamos per popierinį filtrą ir perplaunamos karštu, silpnai HCl parūgštintu, vandeniu. H_2SiO_3 nuosėdos nesveriamos, nes silicio dalis galėjo išlėkti tirpinimo metu (SiH_4). Silicio rūgšties filtratas praskedžiamas iki 100—150 ml ir varis nustatomas, kaip yra 141 psk. aprašyta.

Magnio nustatymas. Sieros vandeniliui pašalinti vario sulfido filtratas garinamas. H_2S kvapui pradingus, praskiedžiama iki 100—120 ml ir magnis nustatomas, kaip 30 psk. aprašyta. Jei yra aliuminis, šiuo metodu magnio nustatyti negalima.

Aliuminio nustatymas. Vario sulfido filtratas nugarinamas iki mažo tūrio ir aliuminis nustatomas, kaip yra 36 psk. aprašyta.

XIV SKYRIUS

SIDABRO IR NIKELIO LYDINIŲ ANALIZĖ

150. Sidabro ir nikelio lydiniai.

Sidabras esti lydiniuose dažniausiai su variu ir kartais dar ir su cinku. Nikelio lydiniuose, be vario ir cinko, beveik visada esti nedidelis geležies kiekis ir taip pat manganas ir silicis (12 lent.). Šie lydiniai pasižymi švaria, balta spalva. Jei vario yra per 60%, tad lydinys turi gelsvą atspalvį.

Varis, nikelis ir net cinkas nustatomi elektrolize arba svorio metodais. Manganas ir geležis nustatomi dažniausiai kolorimetriškai arba svoriu. Į silicį žiūrima, kaip į pašalinę priemaišą ir todėl jis nenustatomas.

Sidabro ir nikelio lydinių sudėtis

	Ag %	Cu %	Ni %	Zn %	Mn %	Fe %
Monetų lydinys	50,0	50,0				
„	75,0	25,0				
„	89,5	10,5				
Indams ir papuošalams	87,5	12,5				
„	80,0	20,0				
Sidabrui lituoti lydinys	63,0	25,0		12,0		
Monetų lydinys		75,0	25,0			
Nikelinas		56,0	31,0	12,5	0,3	pėds.
Konstantanas		60,0	39,5		0,4	pėds.
Manganinas		84,0	4,0		12,0	pėds.
Neusilberis (alpaga)		60,0	15,0	25,0		pėds.

12 lentelė

151. Sidabro ir vario lydiniai

Svorio metodas

Lydinys ištirpinamas azoto rūgštyje:

$$3Ag + 4HNO_3 = 3AgNO_3 + NO + 2H_2O.$$

Sidabras (AgCl) nusėdinamas ir atskiriamas druskos rūgštimi. Sidabro chlorido filtrate varis nusėdinamas ir atskiriamas sieros vandeniliu. Vario sulfido filtrate eventualiai likęs cinkas nusėdinamas amonio fosfatu. Sidabrą galima nustatyti tūrio metodu, kaip yra 114 psk. aprašyta.

Sidabro nustatymas. 0,3 — 0,7 gr lydinio uždengtoje 200—300 ml stiklinėje apipilama 5—10 ml vandens. Pridedama 2—3 ml konc. azoto rūgšties ir šildoma, kol ištirpsta. Tirpalas praskiedžiamas iki 80—200 ml ir pašildomas arti virimo. Stiklinė aplenkiama juodu popieriu, ir lašinama prask druskos rūgštis, kol visas sidabras nusėda. Kitą dieną sidabro chlorido nuosėdos nufiltruojamos, perplaunamos ir pasveriamos, kaip yra 37 psk. aprašyta.

Varis ir eventualiai cinkas. Į sidabro chlorido filtratą pridedama 3—4 ml konc. sieros rūgšties ir varis bei cinkas nustatomi, kaip 141 psk. aprašyta.

152. Sidabro ir vario lydinių elektrolizė

Lydinys ištirpinamas azoto rūgštyje. Nitratai paverčiami sulfatais, garinant tirpalą su sieros rūgšties pertekliumi. Elektrolizuojant sulfatų tirpalą Edisono akumuliatorium, katodo paviršiuje išsiskiria tik sidabras. Vario ir cinko sulfatams suskaldyti akumuliatoriaus 1,35 voltų įtampa yra permaža.

Varis išskiriamas dviejų voltų akumuliatoriumi rūgščiame tirpale. Vandenilio ionai neleidžia cinkui įsiskirti. Cinkas išskiriamas 4-ių voltų akumuliatoriumi pašarmintame tirpale.

Darbo eiga. 0,3—0,5 gr lydinio uždengtoje aukštoje 150—200 ml stiklinėje apipilama vandeniu. Pridedama 2—3 ml konc. azoto rūgšties ir šildoma ant vandens tynės, kol lydinys ištirpsta. Lydiniui ištirpus, laikrodžio stiklas nuplaunamas stiklinėn nedideliu vandens kiekiu. Tirpalui ataušus, atsargiai pridedama (sienele) 1,5—2 ml konc. sieros rūgšties ir garinama ant vandens tynės, kol tik garuoja. Stiklinėje lieka druskų ir tirštos konc. sieros rūgšties.

Garinti galima tik toje traukos spintoje, kurioje tuo metu negarinami chloridai (HCl). Patekęs tirpalan, chloro vandenilis nusėdina sidabro dalį ir padaro tirpalą elektrolizei nebetinkamą.

Išgaravus azoto rūgščiai ir stiklinei ataušus, tirpalas praskiedžiamas vandeniu iki 100—200 ml ir pridedama 5 ml alkoholio (depolarizatorius). Nepridėjus alkoholio, prie anodo kartais išsiskiria juodų sidabro — deguonies junginių.

Tirpalas įšildomas maždaug iki 90° ir elektrolizuojamas 1,5—2 val, kaip yra 57 psk. aprašyta. Išsiskyrus visam sidabrui, elektrodai kartu su stovu iškeliami viršum stiklinės ir iš plaunamosios kolbos silpna srove nuplaunamas stiklinėn katodas. Nuplautas vandeniu katodas perplaunamas alkoholiu, išdžiovinamas prie 70—80° ir pasveriamas. Pasvertą su sidabru katodą galima vartoti kitiems sidabro, vario ar cinko nustatymams

Varis (ir cinkas) nustatomas likusiame vario ir eventualiai cinko sulfatų tirpale, kaip yra 142 psk. aprašyta.

P a s t a b a. Jei analizuojamame tirpale vario (cinko) nėra arba jei jo nustatyti nereikia, tad anodas su išsiskyrusiu sidabru (variu) patartina plauti paneriant į vandenį, kaip yra 54 ir 57 psk. aprašyta, nustatant sidabrą ir varį.

153. Nikelio ir vario lydiniai

S v o r i o m e t o d a s

Analizuojamas lydinys ištirpinamas azoto rūgštyje. Varis nusėdinamas sieros vandeniliu druskos rūgštimi parūgštintame tirpale. Nikelis nusėdinamas dimetiliu glioksimu vario sulfido filtrate.

V a r i o n u s t a t y m a s. Apie 0,3 gr lydinio uždengtoje stiklinėje apipilama 4—8 ml pusiau praskiesta azoto rūgštimi ir šildoma, kol ištirpsta. Tirpalas garinamas (nuplovus stiklą) ant vandens tynės beveik sausai, kad tuo būdu galima būtų pašalinti rūgšties perteklių. Likusi tirpale azoto rūgštis oksiduotų sieros vandenilį.

Stiklinės turinys praskiedžiamas iki 120—150 ml ir pridedama 12—14 ml konc. druskos rūgšties. Varis nusėdinamas sieros vandeniliu, kaip yra 141 psk. aprašyta.

N i k e l i o n u s t a t y m a s. Vario sulfido tirpalas nugarinamas ant vandens tynės iki mažo tūrio. Išsiskyrusi siera (H_2S oksi-

davimosi produktas) nuliftruojama ir perplaunama karštu vandeniu. Filtratas neutralinamas amoniaku ir praskiedžiamas tiek, kad 200 ml tirpale būtų apie 0,05—0,1 gr nikelio. Nikelis nusėdinamas dimetiliu glioksimu, kaip yra 34 psk. aprašyta.

154. Nikelio ir vario lydinių elektrolizė

Lydinys ištirpinamas azoto rūgštyje. Nitratai paverčiami sulfatais, garinant su sieros rūgštimi. Sulfatų rūgščiame tirpale išskiriamas varis, elektrolizuojant 2-jų voltų akumuliatoriumi. Nikelio sulfatui suskaldyti 2-jų voltų nepakanka. Be to, vandenilio ionai taip pat neleidžia nikeliui išsiskirti. Rūgštus nikelio sulfato tirpalas pašarminamas amoniaku ir nikelis išskiriamas 4-ių voltų švino akumuliatoriumi.

Šarminiame tirpale vandenilio ionų koncentracija maža ir išlydžio potencialas tampa didesnis kaip nikelio. Tas įgalina nikelį išsiskirti.

Darbo eiga. 0,3—0,5 gr lydinio ištirpinama azoto rūgštyje. Pasidariusieji nitratai paverčiami sulfatais, garinant su sieros rūgšties perteklium, kaip yra 152 psk. aprašyta. Tirpalas praskiedžiamas stiklinėje iki 120—150 ml ir varis išskiriamas katodo paviršiuje dviejų voltų akumuliatoriumi, kaip yra 142 psk. aprašyta.

Nuo pasverto katodo pašalinamas varis, šildant praskiestoje azoto rūgštyje. Nuplautas ir išdžiovintas katodas pasveriamas ir vartojamas nikeliui išskirti.

Nikelio nustatymas. Tirpalas, kuriame yra nikelis, nugarinamas iki 120—150 ml. Po to pridedama į jį 1 ml konc. sieros rūgšties ir pašarminama konc. amoniaku. Vietoje sieros rūgšties, galima pridėti 2—3 gr amonio sulfato. Tuo būdu padidinamas tirpalo laidumas. Amoniako pilama tol, kol sumaišytas tirpalas nusidažo melsvai nuo pasidariusio kompleksinio nikelio iono— $Ni(NH_3)_4^{++}$. Po to pridedama dar 25—30 ml konc. amoniako ir nikelis nustatomas, kaip yra 58 psk. aprašyta.

155. Nikelio, vario ir cinko lydiniai

Svorio metodas

Lydinys ištirpinamas azoto rūgštyje:

$$3Ni + 8HNO_3 = 3Ni(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O.$$

Varis nusėdinamas sieros vandeniliu rūgščiame tirpale. Vario sulfido filtratan dedama natrio acetato perteklius, kad tuo būdu būtų galima sujungti mineralinę rūgštį:

$$HCl + NaCOOCH_3 = CH_3COOH + NaCl.$$

Nikelis nusėdinamas dimetiliu glioksimu acto rūgštimi rūgščiame tirpale. Nikelio dimetilio glioksimo filtrate nusėdinamas cinkas sieros vandeniliu.

Vario nustatymas. 0,3—0,5 gr lydinio apipilama stiklinėje 2 ml vandens ir 5 ml konc HNO_3. Šildoma, kol ištirpsta. Azoto rūgšties pertekliui pašalinti tirpalas išgarinamas. Stiklinėje likusios druskos ištirpinamos 10 ml konc. HCl ir 100 ml karšto vandens. Varis nusėdinamas sieros vandeniliu, kaip 141 psk. aprašyta.

Nikelio nustatymas. Vario sulfido filtratas supilamas į lėkštę ir nugarinamas iki 3—4 ml. Tuo būdu išvaromas sieros vandenilis ir druskos rūgšties perteklius. Nugarintas tirpalas praskiedžiamas arti 100 ml. Išsiskyrusi siera nufiltruojama 400 ml talpos stiklinėn. Filtras perplaunamas karštu vandeniu. Filtratan pridedama apie 2 gr ištirpinto natrio acetato — CH_3COONa. Natrio acetato reikia tiek pridėti, kad jo užtektų druskos rūgščiai sujungti. Rūgštus (CH_3COOH) tirpalas praskiedžiamas iki 200 ml, pašildomas ir į jį pripilama 1% alkoholinio glioksimo tirpalo perteklius. 60 ml dimetilio glioksimo tirpalo nusėdina 0,1 gr nikelio. Po dviejų valandų raudonos nuosėdos nufiltruojamos per filtravimo tiglį, gerai perplaunamos karštu vandeniu ir išdžiovinamos prie 110—120° iki pastovaus svorio. Nuosėdose yra 20,32% nikelio.

Cinko nustatymas. Alkoholiui išvaryti nikelio dimetilio glioksimo filtratas nugarinamas iki 100 ml. Išsiskyrusios dimetilio glioksimo nuosėdos nufiltruojamos. Į silpnai rūgštų (CH_3COOH) tirpalą leidžiama 20 min sieros vandenilis. Nusėdusios cinko sulfido nuosėdos drumsčiasi. Kad ZnS visiškai nusėstų ir geriau filtruotusi, neišjungiant H_2S srovės ir stipriai maišant, pridedama ištirpinto $HgCl_2$. Trims svorio dalims cinko imama 1 dalis gyvsidabrio dichlorido. Atsiradusios HgS nuosėdos nusėdina ir pakibusias tirpale cinko sulfido nuosėdas (žiūr. 47 psk.). Nuosėdos paliekamos 1 val nusistoti. Po to nufiltruojamos per filtrą be pelenų. Filtras išdžiovinamas ir atsargiai sudeginamas. Kaitinama uždengtame tiglyje.

Kaitinamas gyvsidabrio sulfidas suskyla ir kiekybiškai išgaruoja:

$$HgS + O_2 = Hg + SO_2.$$

Gyvsidabrio garai yra nuodingi, todėl filtras deginamas traukos spintoje. Vėliau galima kaitinti ir ant laboratorinio stalo.

Kaitinamas cinko sulfidas virsta ZnO ir $ZnSO_4$. Cinko sulfatas, kaitinamas pučiamuoju degikliu ar elektros krosnyje iki pastovaus svorio, virsta taip pat cinko oksidu.

156. Nikelio, vario ir cinko lydinių elektrolizė

Lydinys ištirpinamas azoto rūgštyje. Garinant su sieros rūgštimi, pašalinama azoto rūgštis ir nitratai paverčiami sulfatais. Varis išskiriamas 2-ių voltų švino akumuliatoriumi rūgščiame tirpale. Nikelis išskiriamas 4-ių voltų akumuliatoriumi 0,1 ampero srove, pridėjus, amoniaku pašarmintan tirpalan, natrio sulfito. Prie 90°, esant Na_2SO_3, nikelio ir cinko išlydžio patencialai tampa tiek skirtingi, kad nikelį galima kiekybiškai atskirti nuo cinko. Likusiame ataušintame tirpale cinkas išskiriamas 0,3—0,5 ampero srove variu padengto katodo paviršiuje. Nikelio atskyrimas nuo cinko nėra griežtas.

Darbo eiga. Lydinys ištirpinamas ir varis nustatomas, kaip 154 psk. aprašyta. Į rūgštų nikelio ir cinko sulfatų tirpalą pridedama 1—2 ml. konc. H_2SO_4 ir pašarminama konc. amoniaku. Po to pridedama dar 30—35 ml konc. amoniako ir 0,5—0,6 gr natrio sulfito — Na_2SO_3. Tirpalas suplaunamas 400—500 ml talpos stiklinėn ir praskiedžiamas iki 250—300 ml. Įstačius elektrodus, stiklinė uždengiama ir tirpalas pašildomas iki 90—92°. Temperatūra stebima įstatytu tirpalan termometru. Toje temperatūroje elektrolizuojama 0,1 ampero srove 4 voltų akumuliatoriumi. Srovė reguliuojama varžynu. Sujungimo schema tokia pat, kaip 55 psk. Per dvi — tris valandas nikelis išsiskiria visiškai. Per valandą 0,1 ampero srovė išskiria apie 0,07 gr nikelio. Elektrolizę pabaigus, elektrodai, visą laiką plaunant vandeniu, su stovu pamažu iškeliami iš tirpalo. Srovę išjungus, išimamas iš laikytuvo platinos spalvos katodas, nuplaunamas alkoholiu, išdžiovinamas prie 70—80° ir pasveriamas.

Ataušinus tirpalą iki kambario temperatūros, cinkas išskiriamas variu padengto katodo paviršiuje. Cinkui išskirti imama 4

voltų akumuliatorius ir varžynu nureguliojama 0,3 — 0,5 amp srovė. Elektrolizuojama kambario temperatūroje apie 2—3 val. Per valandą išsiskiria apie 0,05 gr cinko. Išsiskyrus visam cinkui, katodas plaunamas ir sveriamas, kaip yra 60 psk. aprašyta.

157. Nikelio, vario ir mangano (geležies) lydiniai

Varis ir nikelis nustatomi svorio būdu, kaip 155 psk. aprašyta. Varį galima nustatyti ir elektrolize, kaip yra 142 psk. aprašyta.

Mangano ir geležies esti tik nežymūs kiekiai ir jie nustatomi atskirose lydinio dalyse. Geležis nustatoma tūrio metodais, o manganas kolorimetriškai.

Geležies nustatymas. 1—2 gr lydinio ištirpinama pusiau praskiestoje azoto rūgštyje. Azoto rūgšties perteklius nugarinamas. Drėgnos druskos apipilamos 30 ml vandens, pridedama 2 gr NH_4Cl ir šildoma, kol ištirpsta. Į tirpalą pridedama 20 ml konc. amoniako, uždengiama ir pusvalandį pašildoma ant vandens tynės. Pridėtas amonio chloridas neleidžia pasidaryti ir išsiskirti nikelio hidroksidui. Nusėdusios, negrynos geležies hidroksido nuosėdos nufiltruojamos ir perplaunamos 2—3% amonio nitrato tirpalu. Tuo būdu geležis atskiriama nuo kitų metalų. Nufiltruotos nuosėdos ištirpinamos filtre šiltoje, praskiestoje druskos arba sieros rūgštyje ir geležis tirpale nustatoma pagal Cimmermann-Reinhardt'o arba Marguerit'o metodus, kaip yra 98 arba 194 psk. aprašyta.

Mangano nustatymas. Lydinys ištirpinamas azoto rūgštyje ir manganas oksiduojamas persulfatu:

$$2Mn^{++} + 5S_2O_8^{--} + 8H_2O = 2MnO_4^- + 10SO_4^{--} + 16H^+.$$

Oksidavimas pavyksta tik esant sidabro ionams. Sidabro druskos veikia čia kaip katalizatoriai. Permanganato spalva lyginama su tokiu pat būdu gauta štandartinio tirpalo spalva.

Oksiduojant persulfatais, kartais iškrinta rudos MnO_2 nuosėdos. Tokiu atveju nustatymą reikia pradėti iš naujo, didinant arba mažinant rūgšties koncentraciją tirpaluose.

Aprašytame mangano nustatymo metode pasitaiko daug netikėtumų ir neprityrusiam analitikui nevisada nusiseka tiksliai juo pasinaudoti. Žymiai yra patogesnis 174 psk. aprašytas perjodato metodas. Turint tačiau galvoje perjodato brangumą, dažnai tenka naudotis čia aprašytu metodu.

Standartinis tirpalas. 0,2771 gr gryno mangano sulfato — $MnSO_4 . 7H_2O$ ištirpinama vandenyje, pridedama 3—5 ml konc. azoto rūgšties ir tirpalas praskiedžiamas iki 1000 ml. 1 ml tirpalo turi 0,056 mg mangano.

Darbo eiga. 0,2—0,3 gr lydinio ištirpinama azoto rūgštyje. Tirpalas suplaunamas į kolorimetrinį cilinderį, pridedama 5 ml $\frac{N}{1}$ sidabro nitrato tirpalo ir praskiedžiama iki 60—70 ml.

Į antrą kolorimetrinį cilinderį pripilama pipete 30—40 ml standartinio tirpalo, pridedama 5 ml $\frac{N}{1}AgNO_3$ tirpalo ir praskiedžiama taip pat iki 60—70 ml. Jei sidabro nitrato tirpalas kitokios koncentracijos, kaip čia nurodyta, tad jo imama ekvivalentinis kiekis. Į abu tirpalus pridedama po 0,2—0,5 gr amonio arba kalio persulfato. Abu cilinderiai įstatomi į didelę stiklinę su vandeniu. Vandens aukštis stiklinėje turi viršyti tirpalų aukščius cilinderiuose. Stiklinė su vandeniu šildoma, kol cilinderiuose esančių tirpalų spalvų intensyvumas pasiekia maksimumą. Po to cilinderiai išimami iš vandens, ir sulyginama. Lyginti galima praskiedimo arba sluoksnių lyginimo metodu (žiūr. 119 psk.).

158. Nikelio, vario, cinko ir mangano (geležies) lydiniai

Varis atskiriamas nuo kitų metalų ir nustatomas svorio būdu, kaip yra 141 psk. arba elektrolize, kaip yra 142 psk. aprašyta. Nikelis nustatomas vario sulfido filtrate svorio būdu, kaip yra 155 psk. aprašyta. Manganas ir geležis nustatomi, kaip 157 psk. aprašyta. Sunkumų čia sudaro cinkas, nes jį reikia atskirti nuo mangano. Cinkas nustatomas, atskyrus varį ir nikelį, likusiame nikelio dimetilio glioksimo filtrate.

Cinko nustatymas. Nikelio dimetilio glioksimo filtratan pridedama 2—3 ml konc. druskos rūgšties. Tirpalas sukoncentruojamas iki 10—15 ml. Pridedama 50 ml vandens ir sumaišoma. Išsiskyrusios dimetilio glioksimo nuosėdos nufiltruojamos ir perplaunamos karštu vandeniu. Filtratas pašarminamas amoniaku. Cinkas ir manganas šarminiame tirpale nusėdinami sieros vandeniliu, kaip tatai yra 47 psk. aprašyta. Cinko ir mangano sulfidai čia nusėda kartu. Tuo būdu jie esti atskiriami nuo tirpale buvusių pašalinių druskų.

Perplautos ir išdžiovintos cinko, mangano ir gyvsidabrio sulfidų nuosėdos kartu su filtru įdedamos į švarų nesvertą porceleninį tiglį. Filtras sudeginamas traukos spintoje. Kaitinti reikia tik tiek, kad filtro anglis visiškai sudegtų ir suskilęs gyvsidabrio sulfidas išgaruotų.

Ataušintas tiglis kartu su jame esančiomis sulfidų, oksidų ir sulfatų (oksidacijos produktai) nuosėdomis, dedamas stiklinėn ir apipilamas praskiesta druskos rūgštimi. Stiklinė šildoma, kol nuosėdos ištirpsta. Tiglis išimamas iš tirpalo ir nuplaunamas (į tirpalą) karštu vandeniu. Tirpalas praskiedžiamas iki 50 ml, maišomas, ir į jį lašinamas natrio karbonato tirpalas, kol pasirodęs drumstumas — $ZnCO_3 . Zn(OH)_2$ nebepradingsta. Drumstumui pašalinti, įlašinami keli lašai prask. druskos rūgšties ir sumaišoma. Tuo būdu gaunamas praktiškai neutralus tirpalas. Neutralintas tirpalas praskiedžiamas iki 80—90 ml, sumaišomas ir į jį įlašinama 10—15 lašų 2 . N druskos rūgšties. Po to pridedama 10 ml 17% amonio rodanido tirpalo:

$$NH_4CNS + HCl = NH_4Cl + HCNS.$$

Tuo būdu druskos rūgšties vietoje atsiranda tirpale palaida rodano rūgštis.

Tirpalas pašildomis iki 70° ir leidžiamas sieros vandenilis, kol tik gaminasi ZnS nuosėdos. Rodano rūgštis neleidžia pasidaryti ir nusėsti mangano sulfidui. Tirpalas su nuosėdomis laikomas šiltai ant vandens tynės, kol ZnS nusistoja. Nusėdusios nuosėdos nufiltruojamos per popierinį filtrą ir perplaunamos 2% amonio rodanido tirpalu, prisotintu sieros vandeniliu. Perplautos nuosėdos išdžiovinamos, sudeginamos ir kaitinamos iki pastovaus svorio (ZnO).

XV SKYRIUS

LENGVŲJŲ LYDINIŲ ANALIZĖ

159. Aliuminio lydiniai

Šiuos lydinius sudaro dažniausiai aliuminis su nedideliais vario, magnio, mangano ir silicio kiekiais. Yra tačiau žinomi ir vartojami aliuminio lydiniai, turintieji daug magnio arba cinko ir vario. Geležis patenka į šiuos lydinius tik nežymių priemaišų pavidalu. Aliuminis ir magnis turi mažą lyginamąjį svorį, todėl šie lydiniai pasižymi savo lengvumu. Jie atrodo baltos arba pilkos spalvos. Analizuojami svorio metodais. Mažus geležies kiekius esti patogu nustatyti tūrio metodu. Varis ir manganas nustatomi ir kolorimetriniai.

Aliuminio lydinių sudėtis

	Al%	Mg%	Mn%	Si%	Cu%	Zn%	Fe%	Li%
Magnalis	70,0	30,0						
Duraliuminis	95,7	1.0	0,5	0,3	2,5			
Skleronas	83,3		0,6	0,5	3,0	12,0	0,5	0,08
Hidronalis	90,0	10,0						
Deward'o lydinys	45,0				50,0	5,0		

13 lentelė

Silicis, varis, manganas, ir magnis nustatomi atskirose lydinio dalyse. Aliuminis nenustatomas, bet paimamas kaip skirtumas iki šimto. Siliciui nustatyti lydinys ištirpinamas druskos, azoto ir sieros rūgščių mišinyje. Nufiltruotas silicio ir silicio rūgšties mišinys lydomas su natrio karbonatu oro deguonies įtakoje:

$$Si + Na_2CO_3 + O_2 = Na_2SiO_3 + CO_2.$$

Natrio silikatas suskaldomas druskos rūgštimi ir atskiriama netirpi meta silicio rūgštis — H_2SiO_3.

Variui nustatyti lydinys ištirpinamas druskos rūgštyje su trupučiu azoto rūgšties arba imamas silicio rūgšties filtratas. Varis nusėdinamas ir atskiriamas sieros vandeniliu.

Jei lydinyje yra daug magnio, tad jis ištirpinamas druskos rūgštyje ir magnis nusėdinamas fosfatais. Kad nuo amoniako neišsiskirtų aliuminio hidroksidas, pridedama daug vynuogių rūgšties, kuri su aliuminio druskomis pagamina kompleksinį, amoniako nesuardomą, joną — $Al(OH)_2 . OOC . (CHOH)_2 . COO^-$.

Į mognio amonio fosfatą patenka ir dalis mangano. Dėl tos priežasties pasvertose magnio pirofosfato nuosėdose reikia nustatyti mangano kiekį ir jį atimti $Mn_2P_2O_7$ pavidalu iš magnio pirofosfato svorio. Manganas nustatomas kolorimetriškai, kaip yra 174 psk. aprašyta.

Kai lydinyje yra mažai magnio, tai jis tirpinamas konc. kalio šarmų tirpale, kuriame ištirpsta tik aliuminis ($NaAlO_2$). Neištirpusios magnio ir kitų metalų priemaišos ištirpinamos druskos rūgštyje, ir magnis tirpale nusėdinamas fosfatais.

Silicio nustatymas. Apie 2 gr lydinio uždengtoje lėkštėje po truputį apipilama 50 ml rūgščių mišiniu. Mišinys paruošiamas, sumaišius 15 ml konc. HCl, 5 ml konc. HNO_3, 20 ml H_2O ir 10 ml konc. H_2SO_4.

Nustojus dujoms skirtis, lėkštė pašildoma, kol lydinys ištirpsta. Po to ant tinklelio kaitinama, kol ima garuoti sunkūs balti sieros rūgšties garai. Lėkštei ataušus, jos turinys atsargiai apipilamas 100 ml vandens. Po to 10 min pavirinama, kad ištirptų tirpstančios druskos. Neištirpusios dalys nufiltruojamos ($H_2SiO_3 + Si$) per popierinį be pelenų filtrą ir perplaunamos karštu vandeniu. Išdžiovintas filtras kartu su nuosėdomis sudeginamas platiniame tiglyje ir kaitinama, kol filtro anglis visiškai sudega. Tiglio turinys suly-

domas su 1 gr bevandenio natrio karbonato. Sulydyta masė visą valandą kaitinama ir laikoma skysta, kad palaidas silicis pavirstų natrio silikatu. Ataušintas tiglis dedamas lėkštėn ir apipilamas 50 ml vandens. Po to lėkštė uždengiama ir po truputį pripilama konc. HCl perteklius, kad ištirptų natrio karbonatas ir suskiltų silikatas. Tiglis ir laikrodžio stiklas nuplaunami lėkštėn ir jos turinys sausai išgarinamas. Silicio rūgštis pavirsta netirpia substancija. Sausos liekanos apipilamos 3—5 ml konc. HCl, dar kartą sausai išgarinama ir 30 min džiovinimo spintoje pašildoma prie 110°. Kai ataušta, sausos liekanos sušlapinamos konc. HCl ir ištirpinamos 30 ml karšto vandens.

Netirpios H_2SiO_3 nuosėdos nufiltruojamos per filtrą be pelenų ir perplaunamos karštu vandeniu. Išdžiovintas filtras sudeginamas platininiame tiglyje. Pučiamuoju degikliu arba elektros krosnyje kaitinama iki pastovaus svorio. Silicio kiekis apskaičiuojamas pagal silicio dioksido svorį.

P a s t a b o s. 1. Aprašytu būdu gautos SiO_2 nuosėdos retai būna grynos. Norint jose nustatyti priemaišų kiekį, elgiamasi, kaip Si nustatant geležies lydiniuose (žiūr. 172 psk.), t. y. pasvertose nuosėdose silicis išlėkdinamas fluoro vandeniliu, ir pasveriamos tiglyje likusios priemaišos.

2. Čia aprašytas silicio nustatymas tinka lydiniams, neturintiems Pb, Sn, Sb ir As, nes pastarieji gadintų platininį tiglį.

V a r i o n u s t a t y m a s. 0,5 — 0,7 gr lydinio ištirpinama 8—10 ml druskos ir azoto rūgščių mišinyje (10 : 1). Tirpalas praskiedžiamas iki 100 ml. Neištirpusios dalys nufiltruojamos. Varis tirpale nustatomas, kaip yra 141 psk. aprašyta.

M a g n i o n u s t a t y m a s. Jei lydinyje yra daug magnio (per 3%), tad dirbama A skirsnyje aprašytu metodu, o jei Mg yra mažiau kaip 3%, tad dirbama B skirsnyje aprašyta metodu.

A. 0,2—2 gr lydinio (pareinamai nuo Mg kiekio) ištirpinama prask. druskos rūgštyje. Tirpalas sausai išgarinamas. Likusios druskos ištirpinamos mažame praskiestas druskos rūgšties kiekyje. Netirpios dalys nufiltruojamos ir perplaunamos karštu vandeniu. Į filtratą pridedama 4—20 gr vynuogių rūgšties (pareinamai nuo Al kiekio). Be to, kiekvieniems 0,05 gr magnio pridedama 3 gr amonio chlorido. Po to pripilama 60 ml konc. amoniako tirpalo ir sušildytame tirpale magnis nusėdinamas natrio fosfatu, kaip yra 30 psk. aprašyta.

$Mg.NH_4.PO_4$ visiškai nusėda tik po 24 val. Nuosėdos būna užterštos, todėl jas reikia valyti. Nufiltruotos ir 2% NH_3 tirpalu perplautos nuosėdos ištirpinamos filtre prask. druskos rūgštyje. Filtras perplaunamas karštu vandeniu. Filtratan pridedama keli lašai prask. Na_2HPO_4 tirpalo ir, stipriai amoniaku pašarminus, paliekama 10—15 val nusistoti. Nuosėdos nufiltruojamos per filtrą be pelenų, perplaunamos 2% NH_3 tirpalu, išdžiovinamos, sudeginamos ir kaitinamos iki pastovaus svorio. Pasvertose nuosėdose mangano kiekis nustatomas, kaip yra aprašyta 174 psk., nustatant manganą. $Mn_2P_2O_7$ kiekis apskaičiuojamas pagal mangano kiekį ir atimamas iš pasvertų magnio pirofosfato nuosėdų svorio. Tuo būdu surandamas gryno magnio pirofosfato svoris ir pagal jį apskaičiuojamas magnio kiekis.

B. 2—2,5 gr susmulkinto lydinio 400 ml uždengtoje „Jenos" arba „Pyrex" stiklo stiklinėje po truputį apipilama 40 ml 50% KOH tirpalu. Reakcijos metu patartina stiklinę aušinti, įstačius ją į šaltą vandenį. Reakcijai sustojus, tirpalas šildomas, kol nustoja skirtis burbuliukai. Po to tirpalas praskiedžiamas iki 200 ml. Nuosėdos nufiltruojamos per popierinį be pelenų filtrą ir perplaunamos karštu vandeniu. Filtratas nereikalingas, jis išpilamas laukan.

Nuosėdos ištirpinamos filtre (piltuvėlį reikia pridengti) šiltoje, prask. HCl ir filtras perplaunamas karštu vandeniu. Tirpinant nuosėdas ir perplaunant filtrą, tirpalai renkami atskirai nuo pirmojo filtrato. Į surinktą tirpalą pridedama 3 gr ištirpinto amonio chlorido kiekvieniems 0,05 gr magnio. Pašildoma, silpnai pašarminama amoniaku ir pridedama porą amonio sulfido lašų. Amonakas nusėdina aliuminį, o amonio sulfidas varį ir manganą. Aliuminio hidroksido ir vario bei mangano sulfidų nuosėdos nufiltruojamos ir perplaunamos šiltu 1% NH_4NO_3 tirpalu (I filtratas). Nufiltruotos nuosėdos būna užterštos magniu. Jos ištirpinamos prask. druskos rūgštyje tiesiog filtre ir tokiu pat būdu antrą kartą nusėdinama, nufiltruojama ir perplaunama (II filtratas). Abu filtratai sujungiami ir sukoncentruojami iki 100 ml. Magnis tirpale nustatomas, kaip yra 30 psk. aprašyta.

161. Kolorimetrinis vario nustatymas

Vario chloridas, ištirpęs konc. druskos rūgštyje, nusidažo geltona spalva, kuri lyginama su štandartinio tirpalo tokiu pat būdu gauta spalva. Spalvos intensyvumo maksimumas gaunamas 27%

druskos rūgšties tirpale. Geltona spalva priklauso kompleksiniam vario tetrachlorido ionui — $CuCl_4^{--}$:

$$CuCl_2 + 2HCl = H_2CuCl_4.$$

Reikalingas štandartinis tirpalas paruošiamas taip: 1 gr gryno vario ištirpinamas azoto rūgštyje; nitratams pašalinti tirpalas tris kartus sausai išgarinamas su druskos rūgštimi; pasidaręs chloridas ištirpinamas konc. druskos rūgštyje, ta pačia rūgštimi tirpalas suplaunamas į 1000 ml matavimo kolbą ir praskiedžiamas iki žymės; 1 ml tirpalo turi 1 mg vario.

Darbo eiga. Analizuojamo lydinio paimama tiek, kad jame būtų apie 10 mg vario ir ištirpinama konc. druskos rūgštyje. Jei lydinys druskos rūgštyje netirpsta ,tad jis ištirpinamas azoto rūgštyje; nitratams pašalinti visa tatai tris kartus sausai išgarinama su druskos rūgštimi. Chloridai ištirpinami konc. druskos rūgštyje ir tirpalas kolorimetriniame cilinderyje praskiedžiamas taip pat konc. druskos rūgštimi iki 50—100 ml. Į antrą cilinderį paimama 10 ml štandartinio tirpalo, praskiedžiama iki 50—100 ml ir lyginama praskiedimo metodu (žiūr. 119 psk.).

Pastaba. Aprašytas metodas tinka ne tik aliuminio lydiniams, bet ir kitoms medžiagos analizuoti. Visi praskiedimai turi būti atliekami konc. druskos rūgštimi. Spalvotų metalų ionų didesni kiekiai kliudo nustatymui. Esant tiems metalams, varis atskiriamas sieros vandeniliu. Vario sulfidas ištirpinamas panašiai, kaip yra aprašyta darbo eigoje, ir tik tada nustatomas varis. Organinės medžiagos taip pat kliudo, todėl jos pašalinamos kaitinant.

162. Techninis aliuminis

Techniniame aliuminyje nustatomas tik priemaišų kiekis, o aliuminio kiekis paimamas iš skirtumo. Aliuminyje pasitaikančių priemaišų didžiausią dalį sudaro silicis, geležis ir kartais varis. Visi trys elementai nustatoma atskirose lydinio dalyse.

Silicį nustatant, 2 gr lydinio ištirpinama druskos, sieros ir azoto rūgščių mišinyje; toliau elgiamasi panašiai, kaip yra duraliuminio analizėje (160 psk.) aprašyta.

Variui nustatyti lydinys tirpinamas natrio hidroksido tirpale. Neištirpusios vario ir kitos priemaišos nufiltruojamos ir ištirpinamos azoto rūgštyje. Varis tirpale nusėdinamas sieros vandeniliu

ir nustatomas svorio metodu, kaip yra 141 psk. arba elektrolize, kaip 142 psk. aprašyta.

Geležiai nustatyti lydinys ištirpinamas sieros rūgštyje. Geležis (Fe^{++}) nutitruojama kalio permanganato tirpalu.

Vario nustatymas. 5 gr lydinio uždengtoje porceleninėje lėkštėje ištirpinama (šildant) natrio hidroksido tirpale. Tirpalas paruošiamas, ištirpinus 15 gr natrio hidroksido 80 ml vandens.

Metalui ištirpus (nevisai), lėkštės turinys perpilamas didelėn stiklinėn ir gausiai praskiedžiamas. Neištirpusios dalys nufiltruojamos per popierinį filtrą ir perplaunamos karštu vandeniu. Filtratas išpilamas laukan. Filtro turinys ištirpinamas piltuvėlyje pusiau vandeniu praskiestoje šiltoje azoto rūgštyje ir išplaunamas karštu vandeniu. Jei nuosėdoms ištirpinti pavartota daug azoto rūgšties, tad ji pašalinama garinant. Tirpalas parūgštinamas druskos rūgštimi ir varis nusėdinamas sieros vandeniliu panašiai, kaip 141 psk. aprašyta. Varį galima nustatyti ir elektrolize, kaip 142 psk. nurodyta.

Geležies nustatymas. 5 gr lydinio ištirpinama 40 ml 30% sieros rūgštyje. Metalui ištirpus, pridedama 150 ml šilto vandens ir geležis (Fe^{++}) tuojau nutitruojama kalio permanganato tirpalu, kaip 98 psk. aprašyta.

163. Aliuminio, vario ir cinko (silicio) lydiniai. Deward'o lydinys

Lydinys ištirpinamas druskos ir azoto rūgščių mišinyje ir iš jo atskiriamas silicis ($Si + H_2SiO_3$). Varis silicio rūgšties filtrate nusėdinamas sieros vandeniliu. Aliuminis vario sulfido filtrate nusėdinamas amoniaku, o cinkas —amonio fosfatu.

Aliuminio ir cinko nustatymas, t. y. jų atskyrimas, nėra griežtas, nes dideliame amoniako pertekliuje tirpsta $Al(OH)_3$. Jei amoniako perteklius yra mažas, tad cinko dalis nusėda kartu su aliuminio hidroksidu.

Norint nustatyti silicį, elgiamasi taip, kaip yra 160 psk. aprašyta.

Vario nustatymas. 0,5—0,6 gr lydinio uždengtoje lėkštėje apipilama 10 ml pusiau praskiesta druskos rūgštimi. Pridedama keli lašai konc. azoto rūgšties ir šildoma, kol ištirpsta. Jei lieka neištirpusios silicio rūgšties, tad tirpalas sausai išgarinamas. Sausos liekanos apipilamos 8—10 ml konc. HCl. Tirpalas praskie-

džiamas iki 50 ml, 15 min pašildomas ir nufiltruojama silicio rūgštis. Filtras perplaunamas karštu, silpnai druskos rūgštimi parūgštintu, vandeniu. Varis silicio rūgšties filtrate nustatomas kaip yra 141 psk. aprašyta.

Aliuminio nustatymas. H_2S pašalinti vario sulfido filtratas nugarinamas iki pusės. Nugarintan tirpalan įlašinama pora metiloranžo lašų ir neutralinama konc. amoniaku. Po to praskiedžiama iki 150—170 ml, ataušinama ir pripilama 100 ml konc. amoniako. Didelis NH_3 perteklius reikalingas tam, kad nenusėstų cinkas. Nusėdusios $Al(OH)_3$ nuosėdos tuojau filtruojamos ir perplaunamos 1% NH_4NO_3 tirpalu. Filtratas garinamas iki mažo tūrio, kad, pašalinus NH_3 perteklių, išsiskirtų likusios tirpale aliuminio hidroksido nuosėdos. Išsiskyrusios nuosėdos nufiltruojamos ir perplaunamos, kaip ir pirmą kartą. Abu išdžiovinti filtrai sudeginami ir kaitinami pučiamuoju degikliu arba elektros krosnyje iki pastovaus svorio. Aliuminio kiekis apskaičiuojamas pagal Al_2O_3 nuosėdų svorį.

Cinko nustatymas. Aliuminio hidroksido filtratas (nugarintas) praskiedžiamas iki 50—70 ml ir jame nustatomas cinkas, kaip 141 psk. aprašyta.

XVI SKYRIUS

ŠVINO IR ALAVO LYDINIŲ ANALIZĖ

164. Sunkieji lydiniai

Be švino ir alavo, šių lydinių sudėtyje yra stibis, varis, cinkas, kadmis, bismutas ir kartais fosforas ir geležis. Tuos lydinius sudarantieji metalai turi didelį lyginamąjį svorį, todėl lydiniai pasižymi sunkumu. Jie dažnai ir vadinami sunkiaisiais lydiniais. Dažniausiai jie būna baltos spalvos ir minkšti. Analizuojami beveik išimtinai svorio metodais. Jų analizė nelengva. Ypač sunku analizuoti lydinius, turinčius stibio arba bismuto. Stibis ir bismutas sunku gerai atskirti nuo alavo ir kadmio.

Švino ir alavo lydinių sudėtis

	Sn %	Pb %	Sb %	Cu %	P %	Bi %	Cd %	As %
Litavimo lydinys	50,0	50,0						
Babitas	79,0	2,2	12,5	6,3				
„	39,1	44,9	13,0	3,0				
„	1,5	80,2	18,0	0,3				
Spaustuvės lydinys		80,0	20,0					
Fosforo alavas	94,0				6,0			
Rosė lydinys	25,0	25,0				50,0		
Wood'o lydinys	13,0	25,0				50,0	12,0	
Šratai		99,7						0,3
„Britania" lydinys	90,0		8,0	2,0				

14 lentelė

165. Švino ir alavo lydiniai

Lydinys tirpinamas azoto rūgštyje:

$$3Pb + 8HNO_3 = 3Pb(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O;$$

$$3Sn + 4HNO_3 + H_2O = 3H_2SnO_3 + 4NO.$$

Netirpti meta alavo rūgštis nufiltruojama, kaitinama ir pasveriama alavo dioksido pavidalu:

$$H_2SnO_3 = SnO_2 + H_2O.$$

Švinas nusėdinamas sieros rūgštimi meta alavo rūgšties filtrate.

Darbo eiga. 0,3—0,5 gr susmulkinto lydinio apipilama nedidelėje uždengtoje stiklinėje 3 ml vandens ir pridedama 6 ml rūkstančios azoto rūgšties. Reakcijai sustojus, stiklinė statoma ant vandens tynės ir šildoma, kol pradingsta rudos NO_2 dujos ir tamsūs lydinio gabaliukai. Laikrodžio stiklas nuplaunamas stiklinėn ir jos turinys beveik sausai išgarinamas, kad tuo būdu būtų galima meta alavo rūgšties zolį paversti geliu. Po to pridedama keletą lašų azoto rūgšties ir praskiedžiama karštu vandeniu iki 50—60 ml. Tirpalas su nuosėdomis gerai sumaišomas stikline lazdele. Stiklinė uždengiama ir pastatoma ant vandens tynės 1—2 val nusistoti. Šiltas tirpalas greičiau nusistoja. Šiltas tirpalas filtruojamas per be pelenų filtrą. Nuosėdos plaunamos karštu, azoto rūgštimi parūgštintu, vandeniu. Azoto rūgštis ir aukštesnė temperatūra neleidžia zoliui pasigaminti. Filtratas renkamas stklinėje, kad lengviau būtų galima pastebėti, ar alavo rūgštis nepralenda per filtrą. Perplautos nuosėdos išdžiovinamos ir kartu su filtru sudeginamos.

Degdamas filtras gali redukuoti rūgštį arba dioksidą iki metalo. Todėl patartina pakaitintas tiglyje nuosėdas sušlapinti 2—3 lašais konc. HNO_3, kuri oksiduoja alavą vėl iki meta rūgšties. Azoto rūgštis išgarinama ant vandens tynės ir tik po to nuosėdos kaitinamos iki pastovaus svorio. SnO_2 nuosėdos esti šiek tiek užterštos švino oksidais. Jas galima išvalyti panašiai, kaip 146 psk. pastaboje aprašyta. Paprastame eiliniame nustatyme nuosėdos nevalomos.

Alavo kiekis apskaičiuojamas pagal SnO_2 nuosėdų svorį. Švinas nustatomas meta alavo rūgšties filtrate, kaip yra 27 psk. aprašyta.

166. Alavo ir fosforo lydiniai

Lydinys oksiduojamas azoto rūgštimi:

$$3Sn + 4HNO_3 + H_2O = 3H_2SnO_3 + 4NO;$$

$$6P + 10HNO_3 = 3P_2O_5 + 10NO + 5H_2O.$$

Meta alavo rūgštis nusėda kartu su adsorbuotu fosforo pentoksidu. Nuosėdos lydomos su natrio sulfidu ir siera:

$$4H_2SnO_3 + 7Na_2S + 12S = 4Na_2SnS_3 + 3Na_2SO_4 + 4H_2S;$$

$$P_2O_5 + 3Na_2S + 3H_2O = 2Na_3PO_4 + 3H_2S.$$

Natrio tiostanato ir natrio fosfato tirpalas veikiamas rūgštimis:

$$Na_2SnS_3 + 2HCl = SnS_2 + 2NaCl + H_2S.$$

Kaitinamos alavo sulfido nuosėdos virsta alavo dioksidu. Tokiame pavidale jos ir pasveriamos. Filtrate likęs fosfatas nusėdinamas magnio chloridu.

Darbo eiga. 0,3—0,5 gr susmulkinto lydinio apipilama uždengtame dideliame porceleniniame tiglyje 3 ml vandens ir atsargiai lašais pridedama 6 ml rūkstančios azoto rūgšties. Reakcijai sustojus, šildoma, kol visas lydinys susioksiduoja. Po to tiglio turinys sausai išgarinamas. Likusi medžiaga pačiame tiglyje sumaišoma su 2—4 gr kristalinio natrio sulfido ir 0,1—0,2 gr smulkios sieros. Mišinys sulydomas, kaitinant maža liepsna. Ataušęs tiglis dedamas į 80—100 ml karšto vandens su trupučiu amonio nitrato ir 30 min šildomas arti virimo. Neištirpusios nuosėdos (CuS) nufiltruojamos ir pradžioje perplaunamos trupučiu Na_2S, o vėliau NH_4NO_3 turinčiu vandeniu. Nufiltruotose sulfidų nuosėdose galima nustatyti varį ir švinį.

Filtratas parūgštinamas acto rūgštimi. Išsiskyrusios SnS_2 nuosėdos nufiltruojamos, perplaunamos ir po pakartotino ištirpinimo bei nusėdinimo, kaitinamos ir pasveriamos (žiūr. 167 psk.). Sujungtieji filtratai parūgštinami 20—25 ml konc. azoto rūgšties ir sausai išgarinami. Likusios druskos apipilamos 5 ml konc. druskos rūgšties ir 50 ml karšto vandens. Tirpalas pašildomas ir, jei reikia, perfiltruojamas. Filtrate nustatomas fosfatas, kaip yra 29 psk. aprašyta.

167. Alavo, švino, stibio ir vario lydiniai (babitas)

I m e t o d a s. Susmulkintas lydinys oksiduojamas azoto rūgštimi. Stibis ir alavas virsta atitinkamomis rūgštimis, o varis ir švinas—nitratais:

$$3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O.$$

Išgarinus azoto rūgštį, likusi masė lydoma su natrio sulfidu. Alavo ir stibio rūgštys virsta tirpstančiomis tiodruskomis:

$$H_2SnO_3 + 3Na_2S + H_2O = Na_2SnS_3 + 4NaOH.$$

Vario ir švino nitratai virsta netirpstančiais sulfidais:

$$Cu(NO_3)_2 + Na_2S = CuS + 2NaNO_3.$$

Sulydyta masė tirpinama vandenyje ir filtruojama. Filtre lieka vario ir švino sulfidai, o filtrate stibio ir alavo tiodruskos. Jei lydinyje esti geležies ir cinko, tad jų sulfidai lieka kartu su vario ir švino sulfidais. Vario ir švino sulfidai ištirpinami azoto rūgštyje:

$$3CuS + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 3S + 2NO + 4H_2O.$$

Švinas nusėdinamas sieros rūgštimi ($PbSO_4$), o varis — sieros vandeniliu (CuS). Jei yra Fe ir Zn, tad, atskyrus varį, geležis nusėdinama acetato metodu (195 psk.) arba amoniaku (163 psk.), o cinkas — fosfatu.

Į stibio ir alavo tiodrusku tirpalą (CuS ir PbS filtratas) pridedama vynuogių rūgšties ir oksiduojama vandenilio peroksidu; tiodruskos virsta stibiato ir stanato tirpalu:

$$Na_2SnS_3 + 12H_2O_2 = Na_2SnO_3 + 3H_2SO_4 + 9H_2O.$$

Vynuogių rūgštis neleidžia hidrolizuotis stibio junginiams, nes pasidaro antimoniltartarato ionų — $SbO \cdot C_4H_4O_6^-$.

Stibiato ir stanato tirpalas parūgštinamas oksalo rūgštimi. Čia atsiranda atitinkami kompleksiniai oksalatai—$2H_2SnO_3 \cdot 7H_2C_2O_4$ ir $2H_3SbO_3 \cdot 6H_2C_2O_4$. Veikiant šiuos oksalatus sieros vandeniliu, nusėda stibio sulfidas — Sb_2S_3. Alavas lieka tirpale. Stibio sulfido filtratą pašarminus amoniaku, susiardo kompleksinis oksalatas ir išsiskiria alavo rūgšties dalis, kuri ištirpinama amonio sulfide. Pasidariusi alavo tiodruska suardoma rūgštimi, ir alavas išsiskiria disulfido—SnS_2 pavidalu.

Vario ir švino atskyrimas. 1 gr susmulkinto lydinio apipilama dideliame, stiklu uždengtame, porceleniniame tiglyje 10 ml konc. azoto rūgšties (d = 1,4) ir šildoma, kol lydinys visiškai susioksiduoja. Azoto rūgštis pilama atsargiai, po truputį. Jei lydinyje yra daug švino, tad prieš pilant azoto rūgštį, į tiglį pripilama 2—3 ml vandens. Ištirpus lydiniui, stiklas nuplaunamas į tiglį ir rūgštis sausai išgarinama. Likusios nuosėdos stikline lazdele sutrinamos ir sumaišomos su 10 gr kristalinio natrio sulfido ir 0,2—0,3 gr sieros. Mišinys maža liepsna, atsargiai, kiek galima žemesnėje temperatūroje sulydomas, kad kuo mažiausiai teišgaruotų Na_2S kristalų vandens. Mišiniui susilydžius, patartina stikline lazdele jį sumaišyti. Sulydyta masė ataušinama ir po truputį ištirpinama 100 ml karštame 1—2% amonio nitrato tirpale. Tirpinimo metu po truputį tiglio turinys išplaunamas stiklinėn. Stiklinė statoma ant vandens tynės 30 min nusistoti. Jei tirpalas netampa skaidrus, tad nuimamas nuo tynės ir paliekamas nakčiai. Nusistojęs tirpalas pašildomas ir dar karštas filtruojamas per popierinį filtrą. Nuosėdos perplaunamos karštu 1—2% Na_2S tirpalu. Filtrate esti Sb ir Sn tiodruskų pavidalu (A), o filtre — vario ir švino sulfidai.

Vario ir švino nustatymas. Sulfidų nuosėdos plona vandens srove išplaunamos iš apversto filtro tuščion lėkštėn ar stiklinėn. Filtras sudeginamas tiglyje. Tiglio turinys (filtro pelenai ir sulfidų liekanos) ištirpinamas HNO_3 ir suplaunamas lėkštėn prie likusių sulfidų nuosėdų. Po to pridedama keletas ml konc. HNO_3 ir pašildoma. Sulfidai ištirpsta. Išsiskyrusi siera nufiltruojama lėkštėn. Filtras perplaunamas karštu vandeniu. Švinas ir varis filtrate nustatomi, kaip yra 144 psk. aprašyta. Kartais lydinyje būna cinko ir žymesnis geležies kiekis. Geležis ir cinkas, atskyrus švinį ir varį, vario sulfido filtrate nustatomi panašiai, kaip sfalerito analizėje 210 psk. aprašyta.

Stibio nustatymas. Vario ir švino filtratas (A) supilamas 500 ml matavimo kolbon, praskiedžiamas iki žymės ir sumaišomas. Pipete paimama iš kolbos tiek tirpalo, kad jame būtų alavo ir stibio drauge apie 0,3 gr ir supilama 500—600 ml talpos stiklinėn. Į tirpalą pridedami atskirai ištirpinti 6 gr KOH ir 3 gr vynuogių rūgšties. Tirpalas maišomas ir lašais pilama 30% H_2O_2, kol pasirodžiusi geltona tirpalo spalva vėl išnyksta. Po to pridedama dar 1 ml H_2O_2 pertekliaus. Stiklinė uždengiama ir 10 min

pavirinama. Jei iškrenta pilkos spalvos alavo rūgšties nuosėdos, nereikia kreipti į tai dėmesį, nes vėliau, pridėjus oksalo rūgšties, jos ištirpsta.

Tirpalui ataušus, po truputį pripilama konc. oksalo rūgšties (10—15 gr) tirpalo. Kiekvieniems 0,1 gr esančių tirpale Sb ir Sn metalų imama 6 gr oksalo rūgšties. 10 min pavirinama ir į verdantį tirpalą leidžiamas stipria srove sieros vandenilis. Po 15 min tirpalas praskiedžiamas karštu vandeniu iki 250—300 ml. Visą laiką šildant, dar 15 min leidžiamas sieros vandenilis. Toliau nebešildoma ir dar 10 min leidžiama į nešildomą tirpalą H_2S. Leidžiant sieros vandenilį, tirpalas pradžioje būna drumstas, vėliau nusidažo gelsva spalva ir pagaliau išsiskiria oranžinės nuosėdos. Karštas tirpalas filtruojamas per Gooch'o tiglį. Sb_2S_3 nuosėdos du kartus perplaunamos karštu, H_2S prisotintu, 1% oksalo rūgšties tirpalu. Po to nuosėdos galutinai perplaunamos karšta $\frac{N}{2}$ acto rūgštimi, taip pat prisotinta H_2S. Sb_2S_3 nuosėdos išdžiovinamos CO_2 atmosferoje prie 280° iki pastovaus svorio, kaip tatai yra 45 psk. aprašyta.

Alavo nustatymas. Stibio sulfido filtratas litrinėje stiklinėje pašarminamas konc. amoniaku (lakmuso popieris). Į šiltą tirpalą pilama šviežiai paruošto amonio sulfido tirpalo, kad išsiskyrusi alavo rūgštis vėl ištirptų. Amoniako perteklius neutralinamas konc. HCl, bet tik tiek, kad tirpalas liktų dar silpnai šarminis. Tirpalas sumaišomas ir lakmuso popierėliu patikrinama jo reakcija. Po to parūgštinama acto rūgštimi, porą min leidžiama sieros vandenilis ir paliekama per naktį nusistoti (SnS_2). Kitą dieną tirpalas šildomas, kad išsikristalinę oksalatai ištirptų. SnS_2 nufiltruojamas per didelį popierinį filtrą ir plaunamas 0,5% CH_3COOH tirpalu, prisotintu H_2S, kol tik filtratas rodo $C_2O_4^{--}$ reakciją. Tam tikslui tirpalas pašarminamas amoniaku ir veikiamas kalcio chloridu. Filtratas nereikalingas ir jis išpilamas laukan.

SnS_2 nuosėdos būna užterštos natrio druskomis, todėl jas reikia valyti. Tam tikslui nuosėdos filtre ištirpinamos konc. amonio sulfido tirpale. Filtras perplaunamas praskiestu amonio sulfidu. Filtratas parūgštinamas acto rūgštimi ir antrą kartą, kaip aukščiau aprašyta, nusėdinamas SnS_2. Filtruojama tik kitą dieną. Antrą kartą nufiltruotos jau grynos SnS_2 nuosėdos sudeginamos tiglyje ir kaitinamos pučiamuoju degikliu arba elektros krosnyje iki

pastovaus svorio. Alavo kiekis apskaičiuojamas pagal SnO_2 nuosėdų svorį.

Pastaba. Degančio filtro anglis redukuoja SnO_2 nuosėdas. Todėl, sudegus filtrui, patartina į nuosėdas tiglyje įpilti 1 ml konc. azoto rūgšties. Išgarinus rūgštį ant vandens tynės, nuosėdos kaitinamos iki pastovaus svorio. Jei lydinyje nėra alavo, tad stibio tiodruskos tirpalas, t. y. vario ir švino sulfidų filtratas, parūgštinamas konc. HCl ir stibis sieros vandeniliu nusėdinamas, kaip yra 45 psk. aprašyta. Tokiu atveju kalio hidroksido, vynuogių ir oksalo rūgščių dėti nereikia.

II metodas. Lydinys ištirpinamas azoto ir druskos rūgščių mišinyje. Visi metalai virsta chloridais:

$$3Pb + 6HCl + 2HNO_3 = 3PbCl_2 + 2NO + 4H_2O;$$

$$3Sn + 12HCl + 4HNO_3 = 3SnCl_4 + 4NO + 8H_2O.$$

Tirpalas pašarminamas NaOH ir pridedama natrio sulfido. Varis ir švinas nusėda sulfidų pavidalu, o stibis ir alavas lieka tirpale tiodruskų pavidalu. Švino ir vario sulfidų nuosėdos nufiltruojamos. Nufiltruotose nuosėdose ir tiodruskų tirpale nustatomi visi metalai, kaip pirmame metode aprašyta. Šis metodas yra blogesnis už aukščiau aprašytąjį.

Darbo eiga. 2 gr susmulkinto lydinio uždengtoje stiklinėje ištirpinama kiek galima mažesniame druskos ir azoto rūgščių mišinio (1 : 3) kiekyje. Jei šaltoje rūgštyje lydinys neištirpstą, tad šildoma. Jei lydinyje yra daug švino, tad rūgščių mišinys praskiedžiamas 2—3 dalimis vandens. Turtingus švinu lydinius geriau tirpina praskiestos rūgštys. Lydiniui ištirpus, pridedama keli kristaliukai $KClO_3$ ir praskiedžiama iki 30—50 ml. Po to stipriai pašarminama konc. NaOH tirpalu, kad išsiskyrusios nuosėdos vėl beveik ištirptų. Į karštą tirpalą pilama 10 gr ištirpinto kristalinio natrio sulfido ir 10 min pašildoma. Nusėdę sulfidai nufiltruojami per popierinį filtrą ir plaunami karštu 1—2% natrio sulfido tirpalu. Filtras laikomas pilnas, kad nuosėdos nesioksiduotų. Varis ir švinas, švino ir vario sulfidų nuosėdose (filtre) nustatomi panašiai, kaip pirmame metode aprašyta.

Sulfidų filtratas supilamas į 1000 ml matavimo kolbą ir praskiedžiamas iki žymės. Į didelę stiklinę pipete paimama 200 ml tirpalo. Pridedama 6 gr ištirpinto kalio hidroksido ir 3 gr vynuo-

gių rūgšties. Po to tirpalas oksiduojamas H_2O_2, dedama oksalo rūgštis ir nusėdinamas stibis ir alavas, kaip pirmame metode aprašyta.

168. Alavo, stibio ir arseno lydiniai

Šių metalų atskyrimas yra paremtas jų chloridų lakumu. Lydinys oksiduojamas azoto rūgštimi. Visi trys metalai virsta atitinkamomis rūgštimis:

$$3As + 5HNO_3 + 2H_2O = 3H_3AsO_4 + 5NO.$$

Šildant su sieros rūgštimi, išvaromas azoto rūgšties perteklius. Metalai paverčiami chloridais, pridėjus druskos rūgšties. Atsiradusieji arseno ir stibio penta chloridai redukuojami hidrazinu:

$$2AsCl_5 + H_2N \cdot NH_2 = 2AsCl_3 + 4HCl + N_2.$$

Reakcija vyksta iki galo, tik pridėjus kalio bromido arba borakso— $Na_2B_4O_7$. Suminėtos druskos veikia čia kaip katalizatoriai. $AsCl_3$ nudestiliuojamas anglies dioksido srovėje. Stibio ir alavo chloridus sulaiko deflegmatorius. Po to nudestiliuojamas stibio trichloridas. Alavo tetrachloridą sulaiko pridėta fosforo arba vynuogių rūgštis. Jos sudaro su $SuCl_4$ nelakius junginius, pav.:

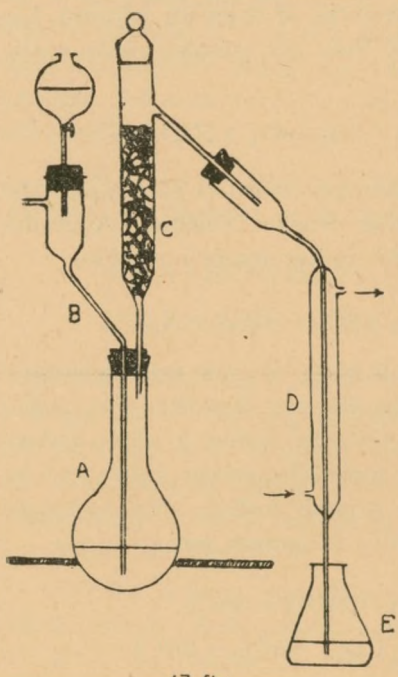
$$COOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot COOH + SnCl_4 =$$
$$= COO \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot COO \cdot SnCl_2 + 2HCl.$$

Atskyrus stibį, fosforo rūgšties kompleksinis junginys suardomas bromo vandeniliu, ir anglies dioksido srovėje nudestiliuojamas alavo tetrachloridas. Taip atskirti visi trys elementai nustatomi destiliatuose svorio būdu, nusėdinus juos sieros vandeniliu arba tūrio būdu, nutitravus kalio bromatu — $KBrO_3$.

Jei, be arseno, stibio ir alavo, lydinyje yra ir kitų metalų, tad pastarieji pasilieka destiliavimo kolboje likusiame tirpale, ir juos ten galima nustatyti.

Arseno nustatymas. 0,5—1 gr medžiagos 150 ml apvaliu dugnu kolboje apipilama 5 ml konc. azoto rūgšties ir šildoma, kol suskyla medžiaga. Po to pridedama 5 ml konc. H_2SO_4 ir šildoma, kol išgaruoja HNO_3 ir ima garuoti balti sieros rūgšties garai. Kolba ataušinama, pridedama 1—1,5 gr hidrazino sulfato ir surenkamas arseno trichloridui destiliuoti aparatas.

150 ml apvaliu dugnu kolba A (47 fig.) užkimšta kamščiu. Tai yra ta pati kolba, kurioje yra ištirpęs analizuojamas lydinys. Per kamštį įstatytas vamzdelis B beveik siekia kolbos dugną. Vamzdeliu leidžiamas anglies dioksidas. Deflegmatorius C pripildytas stiklo rutuliukų ir įstatytas kolbon per kamštį. Deflegmatoriaus atšaka įleista per kamštį šaldytuvan D, kuriuo iešmučių rodoma linkme paleidžiamas vanduo. Šaldytuvo galas įleistas kolbon E.



47 fig.

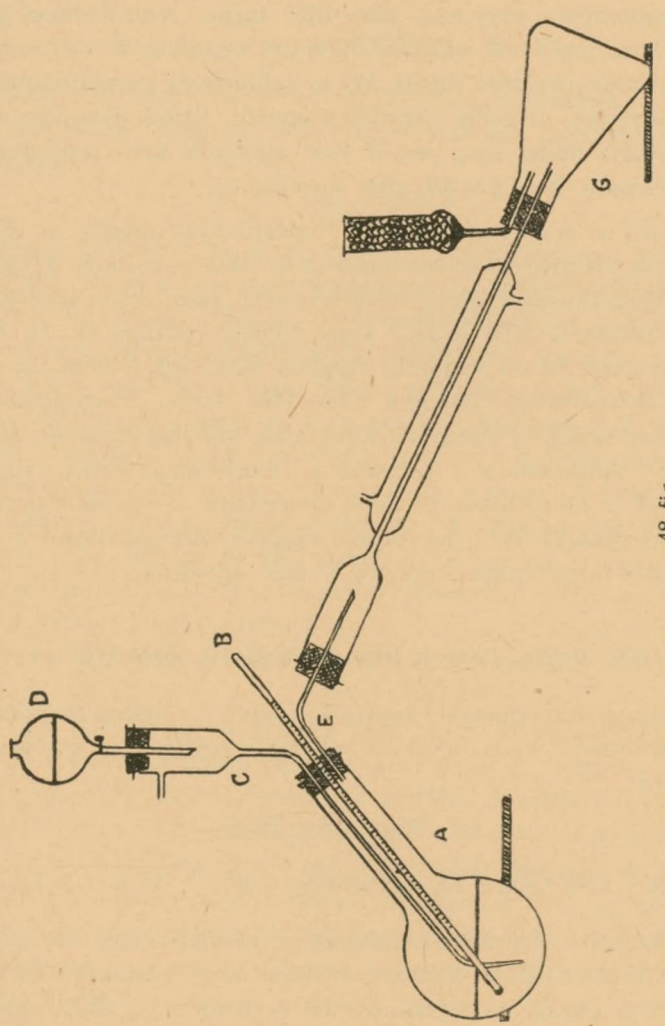
Surinkus aparatą, pripilama tirpalan (kolba A) 50 ml konc. druskos rūgšties ir 1 gr mažame vandens kiekyje ištirpinto kalio bromido arba borakso. Po to pripilama tiek konc. HCl, kad tirpalas užimtų $^2/_3$ kolbos. Priimtuvan įpilama 70 ml vandens. Kolba šildoma leidžiant nestiprią CO_2 srovę, kol persidestiliuoja apie 80 ml tirpalo. Destiliavimas tęsiamas apie 1,5 val. Kolboje A turi likti apie 20 ml tirpalo. Jame turi būti nedaugiau kaip 20% H_2SO_4.

Jei lydinyje yra daug arseno, tad patartina po pirmo destiliavimo pridėti kolbon 20 — 30 ml konc. druskos rūgšties ir dar kartą nudestiliuoti. Jei arseno trichloridui destiliuoti vartojamas specialus stiklinis su šlifais aparatas, tad CO_2 srovė esti nereikalinga.

Baigus destiliavimą, šaldytuvas išplaunamas destiliatan. Destiliate surinktas arsenas nustatomas svorio būdu, kaip yra 44 psk. aprašyta arba nutitruojamas kalio bromatu, kaip yra 101 psk. aprašyta.

S t i b i o n u s t a t y m a s. Arsenui destiliuoti aparato (47 fig.) vamzdelis B iš vidaus ir iš lauko nuplaunamas kolbon A koncentruotos druskos rūgšties trupučiu. Deflegmatorius C keletą kartų perplaunamas konc. HCl. Deflegmatoriaus perplovomui vartota rūgštis supilama į atskirą stiklinę ir surenkamas $SbCl_3$ destiliuoti aparatas (48 fig.).

Kolba A yra ta pati kolba, kaip 47 fig., su likusiu joje tirpalu (nudestiliavus $AsCl_3$). Per kamštį įstatyto termometro B galas panertas tirpalan. CO_2 leisti vamzdelis C siekia kolboje esantį tirpalą. Pro vamzdelio kamštį įstatytas lašinamasis piltuvėlis D. Per



48 fig.

kolbos kamštį einąs vamzdelis E įeina į šaldytuvo F kamštį. Šaldytuvo galas įeina į kolbą G. Kolbos G kamštyje reikia padaryti mažą skylutę arba prakišti abiem galais atdarą ploną stiklinį vamzdelį.

Į kolbą A su likusiu tirpalu pridedama, pareinamai nuo Sn kiekio, 7—20 ml konc. (d = 1,7) fosforo rūgšties. Į priimtuvą (kolbą G) įpilama 70 ml vandens. Kolba šildoma, leidžiant CO_2, kol termometras parodo 155°. Pasiekus tą temperatūrą, deflegmatoriui išplauti vartotą druskos rūgštį imama lašinti tokiu greitumu, kad temperatūra svyruotų 155—165° tarpe. Destiliavimo greitumas: 1 lašas per 1—2 sek. Destiliavimas tęsiamas 40—50 min, visą laiką lašinant druskos rūgštį. Po to šaldytuvas perplaunamas priimtuvan prask. druskos rūgšties trupučiu. Stibis destiliate nustatomas svorio būdu, kaip yra 45 psk. aprašyta, arba nutitruojamas kalio bromatu, kaip yra 101 psk. nurodyta.

Alavo nustatymas. Nudestiliavus $SbCl_3$ ir išplovus šaldytuvą, priimtuvas pakeičiamas ir iš likusio kolboje A (48 fig.) tirpalo destiliuojamas alavo tetrachloridas. Tam tikslui lašinamuoju piltuvu lašinama HBr ir HCl konc. tirpalų mišinys (1 : 3). Priimtuvan įpilama 70 ml vandens. Anglies dioksidas leidžiamas silpna srove. Temperatūra laikoma 135—145° tarpe. Perdestiliuojama 70—100 ml tirpalo. Pabaigus destiliavimą, šaldytuvas prask. druskos rūgštimi išplaunamas į priimtuvą. Destiliatas ($SnCl_4$ tirpalas) maišomas ir neutralinamas konc. amoniaku. Amoniako pripilama tiek, kad tirpalas liktų dar silpnai rūgštus. Alavas silpnai rūgščiame tirpale nustatomas, kaip yra 43 psk. aprašyta.

169. Švino, alavo ir bismuto lydiniai. Rosé lydinys

Lydinys sulydomas su natrio karbonato ir sieros mišiniu. Švinas, bismutas ir kadmis virsta netirpiais sulfidais, o alavas tirpia tiodruska:

$$2Bi + 3S = Bi_2S_3;$$

$$Sn + 2Na_2CO_3 + 5S = Na_2SnS_3 + SO_2 + Na_2S + 2CO_2.$$

Sulydyta masė tirpinama vandenyje ir nufiltruojami netirpūs švino ir bismuto sulfidai. Filtrate ištirpusi alavo tiodruska suardoma rūgštimi ir alavas nusėdinamas sieros vandeniliu. SnS_2 nuosėdos iškaitinamos ir pasveriamos, kaip SnO_2.

Nufiltruoti sulfidai ištirpinami azoto rūgštyje:

$$Bi_2S_3 + 6HNO_3 = 2Bi(NO_3)_2 + 2NO + 3S + 3H_2O.$$

Į tirpalą pridedama natrio formiato, palaidai azoto rūgščiai sujungti:

$$HNO_3 + NaCOOH = HCOOH + NaNO_3.$$

Stiprios azoto rūgšties vietoje atsiranda silpna skruzdžių rūgštis. Jei tirpale stiprių palaidų rūgščių nėra, tad bismuto nitratas hidrolizuojasi:

$$Bi(NO_3)_3 + H_2O = BiONO_3 + 2HNO_3.$$

Hidrolizės metu atskilusią azoto rūgštį sujungia pridėtas natrio formiato perteklius. Bismuto oksinitrato nuosėdos nufiltruojamos ir kaitinamos:

$$Bi.O.NO_3 \longrightarrow Bi_2O_3.$$

Švinas nusėdinamas sieros vandeniliu. Pakaitintos PbS nuosėdos (PbO) ištirpinamos azoto rūgštyje ir paverčiamos $PbSO_4$.

Jei lydinyje yra geležies, tad ji nustatoma švino sulfido filtrate, pašalinus sieros vandenilį, kaip yra 35 psk. aprašyta.

Alavo nustatymas. 0,5 gr medžiagos sulydoma dideliame porceleniniame tiglyje su 2 gr natrio karbonato ir 2 gr sieros mišiniu. Pradžioje šildoma palengva, nuolatos didinant liepsną, ir pagaliau 20 min kaitinama pilna degiklio liepsna. Švinas, bismutas ir kadmis virsta sulfidais, o alavas — tiodruska. Sulydyta masė ištirpinama 100 ml karšto vandens. Nuosėdos nufiltruojamos per popierinį filtrą ir perplaunamos praskiestu kalio chlorido ir amonio sulfido tirpalu. Filtre lieka bismuto ir švino sulfidai, o filtrate alavo tiodruska. Alavas filtrate nustatomas, kaip yra 167 psk. aprašyta.

Bismuto nustatymas. Filtras su švino ir bismuto sulfidais įdedamas į stiklinę, apipilamas 100 ml 2.N azoto rūgšties ir šildomas ant vandens tynės, kol sulfidai ištirpsta. Konc. azoto rūgštis sulfidams ištirpinti netinka, nes švino sulfidas gali susioksiduoti iki švino sulfato. Sierai atskirti tirpalas filtruojamas per popierinį filtrą. Filtras perplaunamas vandeniu. Į filtrą įpilama 2—3 lašai metiloranžo ir neutralinama kietu natrio hidrokarbonatu. Hidrokarbonatas po truputį pilamas, kol tirpalas pasidaro drumstas, o metiloranžas vis dar rodo rūgščią reakciją. Po to pridedama 200—250 ml vandens, 10 ml 15% natrio formiato — HCOONa ir 2—3 lašai skruzdžių rūgšties. Tirpalas 5 min virinamas ir 30 min aušinamas. Nuosėdos filtruojamos per porceleninį filtravimo tiglį ir perplaunamos karštu vandeniu. Po to atsargiai šildoma, kad suskiltų nitratas, ir vėliau kaitinama pilna degiklio liepsna iki

pastovaus svorio. Kaitinant visą laiką žiūrima, kad nuosėdos nesusilydytų. Bismuto kiekis apskaičuiojamas pagal bismuto trioksido — Bi_2O_3 svorį.

Švino nustatymas. Bismuto oksinitrato filtratas parūgštinamas acto rūgštimi, pašildomas ir apie 40 min leidžiamas sieros vandenilis. PbS nuosėdos nufiltruojamos per be pelenų filtrą, perplaunamos praskiestu, H_2S prisotintu acto rūgšties tirpalu ir sudeginamos tiglyje. Angliai sudegus, pripilama pusė tiglio konc. azoto rūgšties, kad ji ištirpintų redukuotą švinį. Rūgštis išgarinama ant vandens tynės, pridedama keletą lašų konc. sieros rūgšties ir atsargiai kaitinama, kol išgaruoja sieros rūgšties perteklius. Po to šildoma džiovinimo spintoje prie 150—160° iki pastovaus svorio.

170. Švino, alavo, bismuto ir kadmio lydiniai. Wood'o lydinys

Lydinys sulydomas su natrio karbonatu ir siera ir nustatomas alavas ir bismutas, kaip yra 169 psk. aprašyta. Bismuto oksinitrato filtrate yra švinas ir kadmis. Švinas nusėdinamas sieros rūgštimi ir tuo būdu atskiriamas nuo kadmio. Kadmis nusėdinamas sieros vandeniliu. Kadmio sulfido nuosėdos ištirpinamos sieros rūgštyje ir kadmis pasveriamas sulfato pavidalu.

Švino nustatymas. Bismuto oksinitrato filtratas perpilamas į lėkštę ir pridedama 4—5 ml konc. sieros rūgšties. Tirpalas išgarinamas ir švinas jame nustatomas, kaip yra 27 psk. aprašyta.

Kadmio nustatymas. Alkoholiui pašalinti švino sulfato filtratas nugarinamas iki pusės. Po to praskiedžiamas iki 100 ml ir leidžiamas apie 30 min sieros vandenilis. Kadmio sulfido nuosėdos nufiltruojamos per popierinį filtrą, perplaunamos sieros rūgštimi parūgštintu ir H_2S prisotintu vandeniu. Perplautos nuosėdos išdžiovinamos, kartu su filtru sudeginamos ir kaitinamos, kol anglis visiškai sudega. Tiglis ataušinamas, pridedami keli lašai sieros rūgšties ir atsargiai kaitinama, kol nustoja garuoti sieros rūgšties garai. Po to antrą kartą pridedama keli lašai sieros rūgšties ir vėl atsargiai iškaitinama. Dar po to pridedama 1—2 ml vandens, išgarinama ir vėl kaitinama. Pridėto vandens išgarinimas ir kaitinimas kartojamas iki pastovaus svorio. Kaitinti galima ne aukščiau kaip 500° temperatūroje, t. y. žemiau raudonos kaitros. Kaitinimas atliekamas, kaip yra 23 psk. aprašyta.

Kadmio kiekis apskaičiuojamas pagal kadmio sulfato svorį.

XVII SKYRIUS

GELEŽIES LYDINIŲ ANALIZĖ

171. Geležies lydiniai

Įvairių geležies lydinių yra žinoma nepaprastai daug. Be paprastųjų lydinių, kaip kalamoji geležis, paprastas plienas ir ketus (špyžius), dabartiniu metu dažnai vartojami ir specialūs geležies lydiniai, kaip nerūdijantis, chromo, nikelio, volframo, vanadžio ir

Geležies lydinių sudėtis

	Fe %	C %	Si %	P %	Mn %	Ni %	Cr %	W %	V %	Mo %	S %	Cu %
Kalamoji gelež.	99,5	0,5										
Ketus		2,8	4,2	0,1	0,3						0,05	
Plienas	99,0	1,0										
Nerūd. plienas		0,15	0,2		0,5	8,0	18,0					
Nikelio plien.		0,1	0,2	0,01	0,2	5,0	0,1					
Chromo plienas		0,2	1,0	0,03	0,6	1,5	14,0					
Volframo plien.		0,7	0,2		0,2	4,5		20,3	1,4	0,5		
Mangano plien.		0,1	0,3		10,0		17,0					
Molibdeno plien.		0,15	0,3	0,03	0,4	0,2				0,5	0,02	
Chromnikelis	20,0	0,04	0,6		4,0	60,4	15,0					
Specialus ketus		3,2	1,2		1,4	7,9	1,0					5,7

15 lentelė

kitokie plienai. Paprastuosius lydinius sudaro geležis su nedidelėmis sieros, silicio, fosforo, mangano, anglies ir kartais kitų elementų priemaišomis. Specialiuose lydiniuose, be geležies, būna ne maža nikelio, chromo, volframo, vanadžio, molibdeno ir kaip priemaišos taip pat esti manganas, silicis, siera, anglis, fosforas ir kartais kiti elementai. Šių priemaišų jau ir nežymūs kiekiai labai pakeičia geležies lydinių savybes. Dėl tos priežasties priemaišų nustatymas geležies lydiniuose yra labai svarbus.

Atskirą lydinių rūšį sudaro taip vadinami fero lydiniai, kuriuose, be geležies, būna daug dar kurio nors vieno metalo, pavyzdžiui, fero chromas, fero manganas ir fero silicis.

Visi geležies lydiniai analizuojami mišriais tūrio ir svorio metodais.

172. Kalamoji geležis, paprastas plienas ir ketus

Analizuojant šiuos lydinius tenka nustatyti fosforą, silicį, anglį, manganą ir sierą. Geležis paimama iš skirtumo. Dėl nustatomųjų elemento mažo kiekio kiekvienam nustatymui imama paprastai atskiros lydinio dalys.

Fosforui nustatyti lydinys ištirpinamas azoto rūgštyje ir oksiduojamas $KMnO_4$ tirpalu, kad fosforas kiekybiškai virstų fosforo rūgštimi (173 psk.):

$$3P + 5HNO_3 + 2H_2O = 3H_3PO_4 + 5NO.$$

Azoto rūgšties perteklius neutralinamas amoniaku ir fosforas (PO_4^{---}) nusėdinamas amonio molibdatu.

Siliciui nustatyti lydinys ištirpinamas azoto ir sieros rūgščių mišinyje ir nufiltruojama silicio rūgštis:

$$3Si + 4HNO_3 + H_2O = 3H_2SiO_3 + 4NO.$$

Sudeginus filtrą platiniame tiglyje, pasveriamas SiO_2 (1). Silicio dioksidas paprastai būna užterštas geležies ir kitų metalų oksidais. Jį reikia valyti. Tam tikslui nuosėdos apipilamos HF ir H_2SO_4 rūgščių mišiniu; visa tai išgarinama ir kaitinama. SiO_2 išgaruoja kaip SiF_4:

$$SiO_2 + 4HF = SiF_4 + 2H_2O.$$

Pasilikę tiglyje metalų oksidai pasveriami (2). (1) ir (2) svorių skirtumas yra gryno SiO_2 kiekis.

Manganui nustatyti lydinys ištirpinamas azoto ir druskos rūgščių mišinyje. Geležis ir eventualiai chromas atskiriami cinko oksidu:

$$2FeCl_3 + 3ZnO + 3H_2O = 2Fe(OH)_3 + 3ZnCl_2.$$

Manganas lieka tirpale ir nutitruojamas kalio permanganatu:

$$3MnCl_2 + 2KMnO_4 + 2ZnO = 2KCl + 2ZnCl_2 + 5MnO_2.$$

Titruoti galima tik pridėjus cinko oksido.

Sierai nustatyti lydinys ištirpinamas azoto rūgštyje:

$$S + 2HNO_3 = H_2SO_4 + 2NO.$$

Pridėjus natrio druskų, sumažinama geležies druskų hidrolizė. Azoto rūgštis pašalinama, garinant su druskos rūgštimi. Sulfatas nusėdinamas bario chloridu. Geležies trichloridas labai užteršia $BaSO_4$ nuosėdas (žiūr. 25 psk.). Tam išvengti trivalentė geležis redukuojama cinku:

$$2FeCl_3 + Zn = 2FeCl_2 + ZnCl_2.$$

Bario sulfatas neadsorbuoja Fe^{++}.

Angliai nustatyti lydinys tirpinamas chromo ir sieros rūgščių mišinyje:

$$3C + 4H_2CrO_4 + 6H_2SO_4 = 3CO_2 + 2Cr_2(SO_4)_3 + 1OH_2O.$$

Reakcija sklandžiai vyksta, pridėjus vario sulfato. Nepridėjus vario sulfato, gali pasigaminti CO. $CuSO_4$ veikia kaip katalizatorius ir taip pat neleidžia angliavandeniliams pasigaminti. Atsipalaidavęs CO_2, sugaudomas šarmais arba natrio kalkėmis (žiūr. 133 psk.). Jei lydynyje yra daug silicio arba chromo, tad šis anglies nustatymo metodas yra netinkamas.

Silicio nustatymas. 2—4 gr susmulkinto lydinio atsargiai apipilama uždengtoje porcelenineje lėkštėje 50—70 ml HNO_3 bei H_2SO_4 rūgščių mišiniu ir šildoma, kol galutinai ištirpsta.

Reikiamas mišinys pagaminamas, sumaišius 10 tūrio dalių konc. H_2SO_4, 15 dalių konc. HNO_3 ($d = 1,4$) ir 55 d. H_2O.

Tirpalas išgarinamas ir visa tai kaitinama, kol pradeda garuoti sunkūs, balti sieros rūgšties garai. Kai ataušta, pridedama 5—10 ml konc. HCl ir 100—150 ml vandens. Po to šildoma ir stikline lazdele maišoma, kol ištirpsta visos druskos. Silicio rūgšties nuosėdos

tuojau filtruojamos per popierinį retą filtrą ir plaunamos karštu 1,5% druskos rūgšties tirpalu, kol tik filtratas rodo Fe^{+++} reakciją (KCNS). Išdžiovintas filtras sudeginama platininiame tyglyje ir kaitinama pučiamuoju degikliu arba elektros krosnyje iki pastovaus svorio. Jei lydinyje yra grafito (C), tad kaitinimas užtrunka keletą valandų, kol anglis sudega.

Pasvertos nuosėdos sušlapinamos 2—3 lašais konc. H_2SO_4 ir pridedama 1—2 ml fluoro vandenilio rūgšties; po to visa tai atsargiai išgarinama traukos spintoje ir vėl kaitinama iki pastovaus svorio. Silicio dioksido kiekis gaunamas iš svorių skirtumo ir pagal jį apskkaičiuojamas silicio kiekis.

Mangano nustatymas Volhard'o—Wolf'o metodu. 2 gr druožlių lėkštėje ištirpinama 30 ml pusiau praskiestos azoto rūgšties ir 10 ml konc. druskos rūgšties mišinyje. Rūgščių pertekliui pašalinti tirpalas nugarinamas ant vandens tynės iki mažo tūrio. Sausai garinti nereikia. Lėkštės turinys suplaunamas 1 litro matavimo kolbon, kurioje geležis nusėdinama cinko oksidu. Šiam tikslui pilama kolbon lašais, išplakto vandenyje cinko oksido — ZnO, visą laiką purtant kolbą, kol tik darosi nuosėdos. Reikia vengti didelio cinko oksido pertekliaus. Nusėdinus geležį, kolbon iki žymės pripilama vandens, sumaišoma ir visą tai filtruojama per sausą popierinį filtrą. Pirmoji filtrato dalis išpilama lauk ir toliau renkama sauson kolbon. 250 ml filtrato atmatuojama pipete ar matavimo kolba ir supilama 1,5 litro kolbon. Pridedama 150 ml vandens, truputį aukščiau suminėto cinko oksido ir visa tatai užvirinama. Karštas tirpalas titruojamas $\frac{N}{10}$ kalio permanganatu, stipriai plakant, kol pagaliau net virinant, nebeišnyksta rausva spalva. Mangano kiekis apskaičiuojamas pagal kalio permanganato tirpalo tūrį.

Sieros nustatymas. 5 gr druožlių uždengtoje lėkštėje apipilama 50 ml konc. azoto rūgštimi ($d = 1,4$) ir šildoma, kol ištirpsta. Jei druožlės tirpsta nenoriai, pridedama truputį konc. druskos rūgšties. Lydiniui ištirpus, lėkštėn dedama 0,5 gr natrio karbonato ir sausai išgarinama. Pridedama 30 ml druskos rūgšties ir dar kartą išgarinama. Po to pridedama 30 ml konc. druskos rūgšties ir garinama, kol tirpalas sutirštėja. Tirštan tirpalan pridedama 5 ml konc. druskos rūgšties, 20 ml vandens, 5 gr gryno smulkaus cinko ir šildoma ant vandens tynės, kol geležis tampa redukuota ir beveik nustoja atsipalaiduoti vandenilis. Neištirpusios liekanos

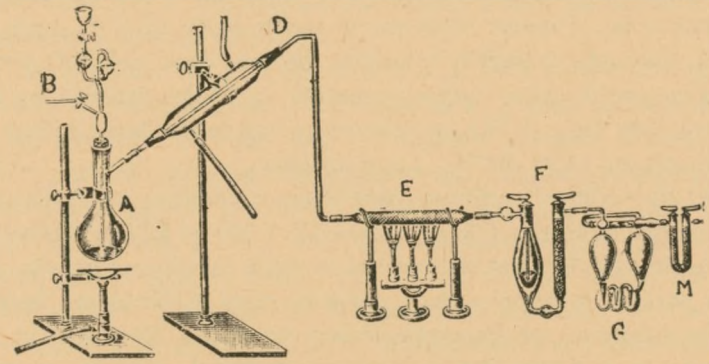
(H_2SiO_3, Zn) nufiltruojamos per nedidelį filtrą ir perplaunamos 75 ml 2% druskos rūgštimi. Filtratas pašildomas iki 60—70° ir pridedama 10 ml 10% bario chlorido tirpalo. Nusėdusios $BaSO_4$ nuosėdos nufiltruojamos po 24 val per tankų filtrą ir toliau dirbama taip, kaip A arba kaip B skyreliuose aprašyta.

A. Nuosėdos perplaunamos vandeniu. Filtras su nuosėdomis sudeginamas platininiame tiglyje, ir liekanos sulydomos su 5—6-iomis natrio karbonato dalimis. Sulydyta masė ištirpinama karštame vandenyje. Neištirpusios bario karbonato nuosėdos nufiltruojamos ir perplaunamos karštu vandeniu. Filtratas atsargiai parūgštinamas druskos rūgštimi ir nustatomas SO_4^{--}, kaip yra 25 psk. aprašyta. Į $BaSO_4$ nuosėdas patenka šiek tiek SiO_2, todėl patartina platininiame tiglyje pasvertas nuosėdas išgarinti su 1 ml HF ir keletą lašų H_2SO_4 ir iškaitinus pasverti. Sieros kiekis apskaičiuojamas pagal $BaSO_4$ nuosėdų svorį.

B. Nuosėdoms perplauti paruošiamas rūgštus bario chlorido tirpalas (0,2 gr $BaCl_2$ + 2 ml konc. HCl + 200 ml H_2O). Karštu tirpalu plaunama tol, kol iš nuosėdų visiškai išsiplauna geležis. Tirpalan pereina ir bario sulfato nuosėdų dalis. Chloridams išplauti, tirpalas galutinai perplaunamas karštu vandeniu. Perplovimui vartotas skystis (rūgštus $BaCl_2$ tirpalas ir vanduo) surenkamas atskiron lėkštėn ir sausai išgarinamas. Liekanos apipilamos 50 ml karštu 2% druskos rūgšties tirpalu, pridedama 1 ml 10% $BaCl_2$ tirpalo ir valandą šildoma (uždengti). Išsiskyrusios $BaSO_4$ nuosėdos nufiltruojamos per tankų filtrą, perplaunamos rūgščiu bario chlorido tirpalu ir vėliau vandeniu, kaip pirmą kartą. Abu filtrai sudeginami pasvertame platininiame tiglyje. Pasvertos nuosėdos apipilamos 1 ml HF, pridedama keletą lašų konc. sieros rūgšties, sausai išgarinama ir kaitinama iki pastovaus svorio. Sieros kiekis apskaičiuojamas pagal $BaSO_4$ nuosėdų svorį.

Anglies nustatymas. Nustatymui surinktą aparatą vaizduoja 49 fig. 500 ml apvaliu dugnu destiliavimo kolba A. Iš jos išeinantis 30 ml ilgio destiliavimo vamzdelis, užlenktas kampu aukštyn ir ant jo užmautas šaldytuvas. Kolbos kaklas uždarytas stikliniu pritrintu kamščiu, per kurį eina beveik kolbos dugną siekiantis vamzdelis. Destiliavimo vamzdelis prie D laisvai užkemšamas stiklinės vatos gabaliuku, kad sulaikytų į jį patekusius skysčių lašus. E yra sunkiai lydomo stiklo vamzdis, pripildytas stambių vario oksido gabaliukų. Vamzdis asbesto lovelyje kaitinamas degiklių liepsna. Įkaitęs vario oksidas oksiduoja CO ir angliavande-

nilius iki CO_2. F yra U pavidalo vamzdelis, pripildytas bevandeniu, CO_2 prisotintu, kalcio chloridu. Kalcio chloridas prisotinamas anglies dioksidu, kaip yra 133 psk. aprašyta. Į indą G įpilama konc. kalio hidroksido tirpalo. Jo vietoje galima imti U pavidalo vamzdelį su natrio kalkėmis, kaip yra 133 psk. aprašyta. M yra vamzdelis, pripildytas natrio kalkių. Prie B įjungiamas taip pat natrio kalkių vamzdelis, kad siurbiamą orą atpalaiduotų nuo anglies dioksido. Jų vietoje galima imti plovimo indus su konc. KOH tirpalu. Aparato dalys sujungiamos gera gumos žarnele. Kolba A statoma ant



49 fig.

asbestuoto tinklelio. Oras siurbiamas vandens siurbliu arba aspiratoriumi, kaip yra 133 psk. aprašyta, nustatant anglies dioksidą.

Darbo eiga. 1—1,5 gr druožlių pasveriama plono stiklo kibiriuke. Jei lydinys teturi apie 0,3% anglies, tad imama 5 gr druožlių. Kibiriukas turi būti taip padarytas (iš mėgintuvėlio galo), kad iš jo būtų galima išpilti druožles kolbon A, sujudinus pačią kolbą.

Lydiniui tirpinti mišinys pagaminamas taip: 90 gr techniško chromo trioksido — CrO_3 ištirpinama 50 ml vandens; 20 ml CrO_3 tirpalo, 150 ml 16% $CuSO_4 . 5H_2O$ tirpalo ir 200 ml 50% sieros rūgšties sumaišoma; po to 30 min virinama kolboje A, kad tuo būdu būtų suoksiduotos tirpale pasitaikančios organinės medžiagos; kad vienodai virtų ,tirpalan įdedama keletą stiklo kapiliarų. Tirpalui kiek ataušus, užkemšamas kamštis, suvilgytas konc. sieros rūgšties lašu (tepalas), uždegami degikliai ir lėtai siurbiamas aparatu oras. Kalio hidroksido indas G neįjungiamas. Šaldytuvu leidžiamas vanduo. Po to pasveriamas kalio hidroksido indas arba vamzdelis su natrio kalkėmis ir įjungiamas savo vieton. Pasvertoji

medžiaga su kibiriuku įdedama kolbon A. Viską sujungus, oras (be CO_2) siurbiamas 2 — 3 burbuliukų greitumu per sekundę. Vamzdis E iš lėto raudonai įkaitinamas. Kolba A pradedama iš lėto šildyti. Po 30 min kolbos turinys stipriau pašildomas ir virinamas 2—3 val. Atėmus degiklį, oras siurbiamas dar 30 min, kad visiškai pašalintų CO_2. Po to pasveriamas kalio hidroksido indas. Anglies kiekis apskaičiuojamas pagal sugertą anglies dioksido svorį.

Geležies nustatymas. 2 gr druožlių stiklinėje apipilama 100 ml konc. druskos rūgšties, pridedama 50 ml vandens ir šildoma, kol ištirpsta. Tirpalas praskiedžiamas 500 ml matavimo kolboje iki žymės. Imama pipete po 100 ml tirpalo, redukuojama ir geležis nutitruojama pagal Cimerman'o—Reinhardt'o metodą, kaip yra (194 psk.) aprašyta geležies mineralų analizėje.

Pastaba. Siliciu turtingi geležies lydiniai nevisiškai ištirpsta druskos rūgštyje. Neištirpusioje dalyje, be silicio ir anglies, dar lieka ir geležies. Tokius lydinius tirpinant, patartina tirpinimo metu pridėti kelis lašus fluoro vandenilio, kuris suardo silicio rūgštį. Tuomet visa geležis pereina tirpalan. Jei fluoro vandenilio rūgšties nėra, tad daroma taip: neištirpusios liekanos nufiltruojamos ir perplaunamos vandeniu; filtras su nuosėdomis sudeginamas platiniame tiglyje ir kaitinama, kol sudega anglis; tigliui ataušus, jo turinys sulydomas su penkiomis kalio karbonato dalimis. Sulydyta masė karštu vandeniu iš tiglio suplaunama stiklinėn, parūgštinama druskos rūgštimi, oksiduojama hidroperoksidu, ir geležis nusėdinama amoniaku (žiūr. 35 psk.). Nuosėdos nufiltruojamos, perplaunamos vandeniu ir, ištirpinus nedideliame druskos rūgšties kiekyje, prijungiamos prie viso geležies tirpalo.

173. Fosforo (fosfatų) nustatymas molibdato metodu

Analizuojama medžiaga ištirpinama azoto rūgštyje ir metalai paverčiami nitratais. Fosforas virsta orto fosforo rūgštimi — H_3PO_4. Tik nitratų tirpale galima dirbti pagal šį metodą. Fosfatai nusėdinami amonio molibdatu $[(NH_4)_3PO_4 . 12MoO_3]$. Gaunamos nuosėdos dažnai esti negrynos ir sverti netinka, todėl jos ištirpinamos amoniake ir fosfatas nusėdinamas magnio chloridu (29 psk.).

Metodas vartotinas tais atvejais, kai analizuojamoje medžiagoje yra metalų, gaminančių nuosėdas su amoniaku (Fe, Al) arba su fosfatais (Ca, Mn, Zn).

Darbo eiga. 0,5—2 gr (pareina nuo fosforo kiekio) susmulkinto lydinio apipilama uždengtoje stiklinėje 25—40 ml pusiau vandeniu praskiesta HNO_3 (d = 1,4). Reakcijai sustojus, šildoma. Jei lydinyje yra daug silicio, tad jis visai ištirpsta, tik pridėjus 1—1,5 ml (20—30 lašų) fluoro vandenilio rūgšties. Tirpalas praskiedžiamas karštu vandeniu iki 150 ml. Neištirpusios dalys (H_2SiO_3, C, WO_3 ir kita) nufiltruojamos ir perplaunamos karštu, azoto rūgštimi parūgštintu, vandeniu. Į verdantį tirpalą pripilama 10 ml 2% $KMnO_4$ tirpalo. Išsiskyrusios MnO_2 nuosėdos ištirpinamos, pripilus 2—2,5 ml 25% kalio oksalato arba dvivalentės geležies amonio sulfato tirpalo. Po to tirpalas šiek tiek pavirinamas. Neištirpus MnO_2, lašinama daugiau oksalato tirpalo. Nugarinus tirpalą iki 110—120 ml, jis ataušinamas iki 50—60° ir į jį atsargiai lašinamas konc. amoniako tirpalas, kad tuo būdu būtų galima neutralinti azoto rūgšties perteklių. Tirpalas turi likti rūgštus, todėl NH_3 dedama tik tiek, kad atsirandančios $Fe(OH)_3$ nuosėdos, pamaišius tirpalą, dar galėtų lengvai ištirpti. Jei $Fe(OH)_3$ nuosėdos nebeištirpsta, tad lašinama konc. azoto rūgšties.

Tirpalas pašildomas ir maišant pripilama šilto amonio molibdato tirpalo (žiūr. žemiau) perteklius (50 ml). Po to paliekama 20 min nusistoti ir, pridėjus keletą lašų molibdato, įsitikinama, ar PO_4^{---} visiškai nusėdo (ar nebeatsiranda nuosėdų). $(NH_4)_3PO_4 . 12MoO_3$ nuosėdoms nusėdus, jos tuojau filtruojamos per Gooch'o tiglį, perplaunamos 1% HNO_3 tirpalu ir išdžiovinamos prie 105°. Nuosėdos turi 1,64% fosforo.

Jei nevišiškai laikomasi metodo aprašymo arba jei lydinyje yra vanadžio, tad gautos nuosėdos būna užterštos ir sverti netinka. Tokiu atveju nuosėdos filtruojamos per popierinį filtrą. Ant filtro tiesiog ištirpinama 10—20 ml prask. (1 : 2) amoniako. Filtras perplaunamas 15 ml 3% citrinos rūgšties tirpalu, kad ištirptų geležies fosfatas. Po to jis perplaunamas 15 ml vandens ir 10 ml konc. (d = 1,19) druskos rūgšties. Gautan tirpalan pridedama 10 ml magnio mišinio (50 gr $MgCl_2 . 6H_2O$ + 125 gr NH_4Cl + 750 ml H_2O + + 150 ml konc. NH_3) ir maišant lašinamas amoniakas iki šarminės reakcijos. Po to pridedama $^1/_{10}$ tirpalo tūrio konc. amoniako. $MgNH_4PO_4$ nuosėdos po 2–6 val nufiltruojamos per tankų popierinį filtrą ir perplaunamos praskiestu (1 : 19) amoniako tirpalu. Išdžiovintos nuosėdos sudeginamos ir kaitinamos porceleniniame tiglyje iki pastovaus svorio ($Mg_2P_2O_7$). Nuosėdos turi 27,87% fosforo.

Molibdato tirpalo pagaminimas. 25 gr $(NH_4)_2MoO_4$ ištirpinama 100 ml 10% amoniako tirpale. Skaidrus tirpalas po truputį supilamas į 375 ml pusiau praskiestą (1 : 1) HNO_3. Pilant molibdatą, HNO_3 tirpalas dažnai maišomas. Pagamintas tirpalas laikomas tamsoje. Jį galima vrtoti tik 2—3 dienom praslinkus. Patartina reikiamą tirpalo kiekį imti pipete, nes indo dugne visada atsiranda geltonų nuosėdų, ir pilamas tirpalas drumsčiasi.

174. Kolorimetrinis mangano nustatymas

Perjodatai oksiduoja dvivalentį manganą iki permanganato:

$$2Mn(NO_3)_2 + 5KJO_4 + 3H_2O = 2HMnO_4 + 5KJO_3 + 4HNO_3.$$

Oksidavimas atliekamas stipriai rūgščiame tirpale, kad neišsiskirtų mangano dioksidas. Šis metodas tinka manganui nustatyti vandenyje, mineraluose, lydiniuose ir t. t. ir yra vienas tiksliausių. Štandartiniu magano tirpalu galima vartoti titruotą kalio permanganatą, praskiedus jį tiek, kad 1 ml būtų 0,02 mg mangano. Geriau yra vartoti atitinkamos koncentracijos mangano sulfato tirpalą (žiūr. 157 psk.), kurį galima pagaminti, nustačius manganą svorio būdu arba sieros dioksidu redukavus štandartinį permanganatą. SO_2 perteklius pašalinamas virinant.

Darbo eiga. Analizuojamo lydinio pasveriama lėkštėje tiek, kad jame būtų apie 4—8 mg Mn ir ištirpinama azoto ir druskos rūgščių mišinyje. Jei analizuoti tirpalą, tad jo reikia paimti taip pat atitinkamas kiekis. Į tirpalą pridedama 5—10 ml konc. H_2SO_4, kiek galima išgarinama ant vandens tynės ir kaitinama, kol ima garuoti sieros rūgšties garai. Tuo būdu pašalinama druskos rūgštis ir metalai paverčiami sulfatais. Lėkštė ataušoma, pripilama 100—150 ml vandens ir maišant šildoma, kol sulfatai ištirpsta. Tirpalas suplaunamas į 250—300 ml matavimo kolbą, praskiedžiamas iki žymės, sumaišomas ir valandai paliekamas nusistoti. Nuosėdose esti H_2SiO_3 ir anglis.

Paimama pipete 50 ml tirpalo į stiklinę, pridedama 5 ml konc. H_3PO_4, 0,2—0,4 gr natrio arba kalio perjodato ir vieną minutę virinama. Virintas tirpalas laikomas karštas dar 5—10 min. Po to tirpalas ataušomas, suplaunamas į kolorimetrinį cilinderį ir lyginamas su tokiu pat būdu oksiduotu $MnSO_4$ štandartiniu tirpalu. Lyginti galima visais keturiais metodais (žiūr. 119 psk.).

Pastaba. Sieros ir fosforo rūgščių perteklius nekliudo, tačiau druskos rūgštis kliudo, nes suardo pasigaminusį permanganatą:

$$14HCl + 2HMnO_4 = 2MnCl_2 + 5Cl_2 + 8H_2O.$$

Metalai kliudo tik tie, kurių druskos duoda spalvotus tirpalus. Fe^{+++} ir Cr^{+++} spalvos pašalinamos, pridėjus fosforo rūgšties, nes susidaro bespalviai kompleksai:

$$Fe_2(PO_4)_3^{---},\ Cr_2(PO_4)_3^{---}.$$

CrO_4^{--} spalvą ($Cr^{----} \rightarrow CrO_4^{--}$) galima eliminuoti, pridėjus į štandartinį tirpalą tiek $Cr(NO_3)_3$ arba $Cr_2(SO_4)_3$, kiek jų yra tiriamame tirpale.

175. Sieros nustatymas pagal Šulte's metodą

Lydinys, tirpinamas druskos rūgštyje, atpalaiduoja sierą H_2S pavidalu. Sieros vandenilis sugaunamas kadmio acetato tirpalu:

$$Cd(CH_3COO)_2 + H_2S = CdS + 2CH_3COOH.$$

Kadmio acetatas imamas tik todėl, kad jis nereaguoja su fosforo ir arseno hidridais. Hidridai pasigamina esant lydinyje fosforui ir arsenui. Kadmio sulfidas paverčiamas vario sulfidu:

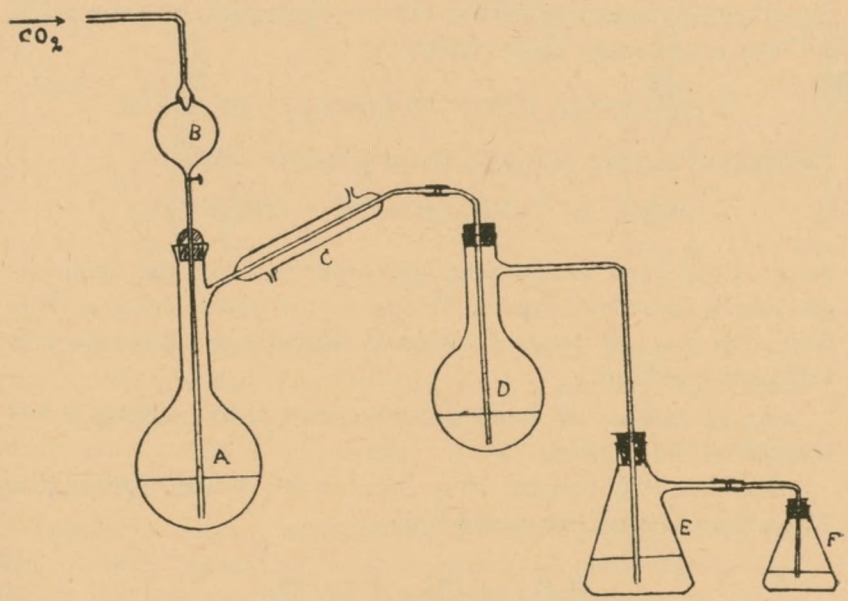
$$CdS + CuSO_4 = CuS + CdSO_4.$$

Kaitinamas vario sulfidas virsta oksidu. Ekvivalentinis sieros kiekis apskaičiuojamas pagal pasvertą CuO kiekį. Metodas yra tikslus ir dažnai naudojamas.

Aparato aprašymas. Pusės litro destiliavimo kalba A su aukštyn palenktu vamzdeliu ir ant jo užmautu šaldytuvu C. Lašinamuoju piltuvėliu B leidžiamas CO_2 į kolbą A (50 fig.). CO_2 plaunamas vario sulfato tirpalu. 250 ml destiliacijos kolbon D įpilama 100 ml vandens, kad sulaikytų lekiantį HCl. Kolbos A ir D statomas ant asbestuotų tinklelių taip, kad jas būtų galima šildyti. Kolba E yra 120 ml, o F 80 ml talpos. Visi į kolbas įleisti vamzdeliai beveik siekia dugnus.

Tirpalai. 12,5 gr kadmio acetato ir 100 gr konc. acto rūgšties praskiedžiama vandeniu iki 500 ml. 12 gr kristalinio vario sulfato ir 12 ml konc. sieros rūgšties praskiedžiama iki 100 ml. Tirpalai esti drumsti ir juos tenka perfiltruoti.

Darbo eiga. 5—10 gr lydinio pasveriama kolboje A. Į kolbas E ir F įpilama po 30 ml kadmio druskos tirpalo. Matavimo cilinderiu atmatuojama dešimt kartų daugiau ml konc. druskos rūgšties, negu paimto lydinio gramų. Druskos rūgšties dalis supilama į piltuvėlį B ir lašinama į kolbą A tokiu greitumu, kad atsipalaiduojančios dujos indais eitų 3—4 burbuliukų greičiu. Tuo būdu supilama visa rūgštis; po to pradžioje iš lėto, o vėliau iki virimo šildoma kolba A. Tuo metu užvirinamas ir esantis kolboje D vanduo. Vandeniui užvirus, pradedama iš lėto leisti CO_2, srovė reguliuojama taip, kad per sekundę praeitų 3—4 burbuliukai. Kolbos aušinamos



50 fig.

10—15 min. Per tą laiką visas H_2S pereina į kolbą E, eventualiai F. Jei kolboje F geltonų CdS nuosėdų nepasigamina, tad į ją nekreipiama dėmesio, o, nuosėdoms pasigaminus, su ja elgiamasi kaip ir su kolba E. Į kolbą E įpilama 5 ml vario sulfato tirpalo. Vamzdelio galas nuplaunamas to paties ($CuSO_4$) tirpalo trupučiu. Tirpalas truputį pašildomas, kad greičiau nusėstų CuS. Nuosėdos nufiltruojamos per popierinį be pelenų filtrą ir gerai perplaunamos šiltu vandeniu. Drėgnas filtras kartu su nuosėdomis sudeginamas tiglyje ir visa tai kaitinama iki pastovaus svorio (CuS).

176. Kolorimetrinis sieros nustatymas

Lydinys tirpinamas sieros ir druskos rūgščių mišinyje vandenilio atmosferoje. Vandenilis leidžiamas $CuSO_4$ tirpalu, kad tuo būdu išsivalytų nuo galimų H_2S priemaišų:

$$H_2S + CuSO_4 = CuS + H_2SO_4.$$

Siera virsta sieros vandeniliu, o anglis angliavandeniliais. Atsipalaiduojančios dujos kartu su vandeniliu leidžiamos įkaitintu porceleniniu vamzdeliu. Nesotieji angliavandeniliai virsta sočiaisiais. Sieros vandenlis sugaudomas šarminiu švino oksido tirpalu (PbS). Sotieji angliavandeniliai nereaguoja su švino ionais. Nusėdęs švino sulfidas ištirpinamas azoto rūgštyje:

$$3PbS + 8HNO_3 = 2NO + 3Pb(NO_3)_2 + 4H_2O + 3S.$$

Neutralinus rūgšties perteklių, dedama amonio sulfido:

$$Pb(NO_3)_2 + (NH_4)_2S = PbS + 2NH_4NO_3.$$

Pasigaminęs švino sulfido zolis, lyginamas su tokiu pat būdu pagamintu štandartiniu tirpalu. Ekvivalentinis sieros kiekis apskaičiuojamas pagal nustatyto švino kiekį. Metodas yra geras tik prityrusiam analitikui.

R e a g e n t a i. 6N druskos, sieros, azoto ir acto rūgščių ir natrio hidroksido tirpalai.

Šarminis PbO tirpalas: 10 gr švino oksido — PbO ištirpinama 250 ml konc. natrio hidroksido tirpale:

$$PbO + NaOH = NaHPbO_2.$$

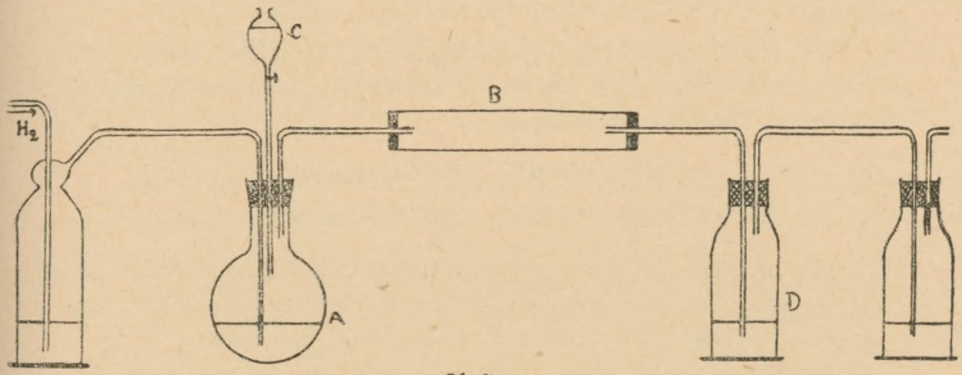
Šviežiai pagamintas 6N amonio sulfido tirpalas: 6N amoniako tirpalas prisotinamas H_2S ir pridedama antrą tiek amoniako tirpalo:

$$NH_4OH + H_2S = NH_4HS + H_2O;$$

$$NH_4HS + NH_4OH = (NH_4)_2S + H_2O.$$

Štandartinis tirpalas pagaminamas taip: 51,65 gr švino nitrato ištirpinama vandenyje ir matavimo kolboje praskiedžiama iki 1000 ml; 1 ml tirpalo turi 32,31 mg švino ir yra ekvivalentinis 5 mg sieros.

D a r b o e i g a . Kolboje A (51 fig.) pasveriama analizuojamos medžiagos tiek, kad joje būtų 0,1—10 mg sieros. Porceleninis vamzdelis B raudonai įkaitinamas. Lašinamuoju piltuvėliu C pripilama druskos ir sieros rūgščių mišinio, leidžiamas vandenilis ir kolba A šildoma, kol lydinys ištirpsta. Indeliuose D pasidaręs švino sulfidas nufiltruojamas ir plaunamas pradžioje vandeniu, vėliau prask. acto rūgštimi ir pagaliau vėl vandeniu. Perplautos nuosė-



51 fig.

dos ištirpinamos mažame azoto rūgšties kiekyje. Tirpalas neutralinamas natrio šarmais ir praskiedžiamas. Į praskiestą tirpalą arba į jo dalį patalpintą kolorimetriniame cilinderyje, pridedama 1 ml amonio sulfido tirpalo, sumaišoma ir tučtuojau lyginama su štandartinio tirpalo spalva.

Štandartui paruošti atmatuojama 0,1—2 ml štandartinio švino nitrato tirpalo. Į atmatuotą tirpalą pridedama natrio nitrato tiek, kiek jo pasidarė neutralinant analizuojamo tirpalo azoto rūgštį. Pagamintas štandartas praskiedžiamas iki tiriamo tirpalo tūrio, sumaišomas, pridedama 1 ml amonio sulfido tirpalo ir vėl sumaišomas.

P a s t a b o s . 1. Vienodiems atspalviams gauti į štandartinį tirpalą reikia pridėti tiek ir tokių pat elektrolitų, kiek ir kokių yra analizuojamame tirpale. Zolio atspalvis pareina nuo esančių tirpale elektrolitų kokybės ir kiekybės.

2. Amonio sulfidą reikia dėti kiek galima vienu laiku į abu tirpalus ir tuojau lyginti, nes netrukus gali išsiskirti PbS nuosėdos.

177. Chromo, nikelio ir mangano plienas

Jo sudėtis nuo paprasto plieno skiriasi tuo, kad tūri chromo ir nikelio. Plienas, turįs 4—10% nikelio ir 15—20% chromo, ore nerūdija, todėl ir vadinamas nerūdijančiu plienu.

Siera, anglis, silicis ir fosforas nustatomi, kaip paprastame pliene (žiūr. 172—176 psk.).

Nikelis, chromas ir mangamas nustatomi atskirose lydinio dalyse.

Nikeliui nustatyti lydinys ištirpinamas druskos, azoto arba abiejų rūgščių mišinyje. Geležis ir chromas sujungiami vynuogių rūgštimi į kompleksinius ionus:

$$(OH)_2 . FeOOC . (CHOH)_2COO^-,$$

$$(OH)_2 . Cr . OOC . (CHOH)_2 . COO^-.$$

Nikelis nusėdinamas amoniakiniu dimetilio glioksimo tirpalu (palyg. 34 psk.). Geležies ir chromo vynuogių rūgšties kompleksai nuo amoniako nesuskyla ir atitinkami hidroksidai nenusėda.

Manganas azoto rūgšties tirpale oksiduojamas persulfatu:

$$2Mn^{++} + 5S_2O_8^{--} + 8H_2O = 2MnO_4^- + 10SO_4^{--} + 16H^+.$$

Oksidavimui pagreitinti pridedama katalizatoriaus sidabro nitrato. Pasigaminęs permanganatas nutitruojamas arsenito tirpalu:

$$2MnO_4^- + 4AsO_3^{---} + 14H^+ = Mn_2O_3 + 2As_2O_5 + 7H_2O.$$

Šis metodas vartotinas tik tuo atveju kai mangano kiekis lydinyje neviršija 2%. Jei lydinyje yra daugiau mangano, tad jis nustatomas, kaip yra 184 psk. (arba 173 psk.) aprašytoje chromnikelio analizėje.

Chromui nustatyti lydinys ištirpinamas sieros ir fosforo rūgščių mišinyje. Chromas oksiduojamas amonio persulfatu, pridėjus katalizatoriaus sidabro nitrato:

$$2Cr^{+++} + 3S_2O_8^{--} + 8H_2O = 2CrO_4^{--} + 6SO_4^{--} + 16H^+.$$

Pasigaminęs chromatas, nutitruojamas dvivalente geležimi:

$$CrO_4^{--} + 3Fe^{++} + 8H^+ = Cr^{+++} + 3Fe^{+++} + 4H_2O.$$

Fosforo rūgštis sujungia spalvotus trivalenčius geležies ir chromo ionus į bespalvius kompleksus:

$$Fe_2(PO_4)_3^{---} \text{ ir } Cr_2(PO_4)_3^{---}.$$

Dėl to Fe^{++} perteklių titruojant kalio permaganatu, esti nesunku pastebėti ekvivalentinį tašką, t. y. spalvoto permaganato perteklių.

Nikelio nustatymas. 1—1,5 gr lydinio 500 ml stiklinėje ištirpinama 50 ml pusiau vandeniu praskiestoje druskos rūgštyje. Jei lydinys druskos rūgštyje netirpsta, pridedama šiek tiek azoto rūgšties ir šildoma. Lydiniui ištirpus, lašinama azoto rūgštis, kad suoksiduotų geležį. Azoto rūgštis dedama, kol tirpalas nustoja po kiekvieno lašo burbuliuoti. Azoto rūgšties redukcijos produktams (NO, NO_2) pašalinti reikia virinti. Po to ataušoma ir, visą laiką maišant, supilamą 12 gr ištirpintos vynuogių ar citrinos rūgšties, pridedama 20 ml konc. amoniako, praskiedžiama iki 200 ml ir dedamas amoniakinio 1% dimetilio glioksimo tirpalo perteklius (20—100 ml).

Dimetilio glioksimo tirpalas paruošiamas taip: 1 gr dimetilio glioksimo ištirpinama 60 ml konc. amoniako ir praskiedžiama vandeniu iki 100 ml; 10 ml tirpalo nusėdina 0,015 gr nikelio.

Supylus dimetilio glioksimo tirpalą nikelio tirpalan, sumaišomą, pašarminama amoniaku ir plaukiama 30 min; nuosėdoms šiek tiek nusėdus, pridedama dar 1–2 ml dimetilio glioksimo tirpalo ir įsitikimama, ar visas nikelis nusėdo; jei tirpale nikelio nėra, tad nuosėdos nebepasigamina. Nuosėdos nufiltruojamos per stiklinį arba Gooch'o filtrą ir rūpestingai perplaunamos karštu vandeniu. Filtratas išpilamas lauk.

Gautos nuosėdos būna užterštos geležies junginiais. Jos valomos, ištirpinus ir antrą kartą nusėdinus nikelį. Tam tikslui nuosėdos filtre apipilamos (ištirpinamos) 20 ml konc. ($d = 1,19$) druskos ir 5 ml konc. ($d = 1,4$) azoto rūgšties mišiniu. Po minutės rūgštys išsiurbiamos stiklinėn. Dar kartą apipilama tokiu pat mišiniu ir vėl išsiurbiama. Po to tiglis rūpestingai perplaunamas vandeniu. Surinktas tirpalas nugarinamas iki 100 ml. Išsiskyrusios dimetilio glioksimo nuosėdos nufiltruojamos ir perplaunamos vandeniu. Filtratan pridedama 5 gr ištirpintos vynuogių arba citrinos rūgšties, praskiedžiama iki 250 ml ir neutralinama amoniaku. Gautame tirpale antrą kartą nusėdinamas nikelis dimetiliu glioksimu. Nufiltruotos ir karštu vandeniu rūpestingai perplautos nuosėdos Gooch'o arba filtravimo tiglyje išdžiovinamos prie 110—120° iki pastovaus svorio. Nuosėdos turi 20,31% nikelio.

Mangano nustatymas. 0,2 gr druožlių 300—400 ml Erlenmeyer'io kolboje ištirpinama 15 ml pusiau praskiestoje azoto rūgštyje ir virinama, kad pasišalintų azoto oksidai. Tirpalui atau-

šus, pridedama 50 ml vandens, 15 ml 0,13% sidabro nitrato tirpalo, 10 ml pusiau prask. sieros rūgšties ir 1 gr amonio persulfato — — $(NH_4)_2S_2O_8$. Jei lydinyje yra per 1 % mangano, tad imamas dvigubas sidabro nitrato ir amonio persulfato kiekis. Tirpalas 5 min pašildomas ant vandens tynės prie 60°. Po to ataušomas, praskiedžiamas iki 130 ml ir, pridėjus 5 ml 0,5% natrio chlorido tirpalo, nusėdinamas sidabras (pašalinamas katalizatorius). Tuojau po to tirpalas titruojamas arsenito tirpalu, kol išnyksta raudona permanganato spalva. Mangano kiekis apskaičiuojamas (iš reakcijos) pagal suvartotą arsenito tirpalo kiekį. Čia manganas yra triekvivalentinis.

Pastabos. 1. Arsenito tirpalas pagaminamas taip: 0,5 gr arseno trioksido — As_2O_3 ir 1,5 gr natrio hidrokarbonato—$NaHCO_3$ ištirpinama 1000 ml vandens. Tirpalo normalingumas nustatoma titruojant 0,01 N jodo tirpalu, kaip yra 107 psk. aprašyta.

2. Jei lydinys azoto rūgštyje netirpsta, tad jis tirpinamas azoto ir druskos rūgščių mišinyje; garinant keletą kartų su azoto rūgštimi, pašalinama druskos rūgštis.

Chromo nustatymas. 0,2–2 gr druožlių stiklinėje apipilima 10—50 ml mišinio: 8 ml konc. sieros rūgšties, 4 ml fosforo rūgšties (85%) ir 38 ml vandens. Šildoma, kol reakcija sustoja. Po to pridedama 2—10 ml konc. azoto rūgšties (d = 1,2) ir virinama, kol lydinys ištirpsta ir dingsta azoto oksidai.

Nustatymui reikalingas lydinio kiekis (0,2—2 gr) ir jam atitinkantieji rūgščių kiekiai imami pareinamai nuo chromo kiekio lydinyje. Jei lydinyje yra apie 20% Cr, nustatymui imama 0,2—0,25 gr. Jei chromo kiekis lydinyje neviršija 1%, tad imama apie 2 gr lydinio.

Metalui ištirpus, pridedama tiek sidabro nitrato tirpalo, kad $AgNO_3$ svoris maždaug prilygtų esančio tirpale Cr svoriui. Tirpalas praskiedžiamas karštu vandeniu iki 300 ml ir pridedama tiek 15% amonio persulfato tirpalo, kad kiekvienam 0,01 gr Cr tektų 4—5 ml tirpalo (15—25 ml). Šildoma, kol pasirodo rausva spalva. Po to pridedama tiek ml 5% natrio chlorido tirpalo, kiek buvo paimta amonio persulfato tirpalo. Natrio chloridas pašalina iš tirpalo katalizatorių (Ag^+). Po to virinama apie 10 min, kol rausva spalva išnyksta (suskyla MnO_4^-) ir suskyla amonio persulfato perteklius (nustoja atsipalaiduoti burbuliukai). Tirpalas ataušomas ir pripilama šviežiai nutitruoto 0,1N Mohro druskos — — $Fe(NH_4)_2 . (SO_4)_2 . 6H_2O$ tirpalo perteklius. Tirpalas pilamas,

kol atsiranda žalia spalva (Cr^{+++}). Mohro druskos perteklius nutitruojamas 0,1N kalio permanganato tirpalu (žiūr. 98 psk.). Mohro druskos tirpalas pagaminamas ir chromo kiekis apskaičiuojamas, kaip yra 184 psk. aprašyta, nustatant chromą chromnikelyje.

178. Kolorimetrinis nikelio arba kobalto nustatymas

Nikelio chloridas su konc. druskos rūgštimi pagamina geltonos spalvos kompleksinį junginį — $H_2(NiCl)_4$. Spalva lyginama su štandartinio tirpalo tokiu pat būdu gauta spalva. $CoCl_4^{--}$ kompleksas yra geltonos spalvos. Spalvoti vario, geležies ir chromo jonai kliudo nustatymui. Varis atskiriamas sieros vandeniliu, o geležis ir chromas acetato metodu (195 psk.). Nustatant nikelį, kobalto įtaka (žalsvas atspalvis) eleminuojama, pridėjus į štandartinį tirpalą kobalto chlorido. Nustatant kolbatą, nikelio įtaka eleminuojama, pridėjus į štandartinį tirpalą $NiCl_2$. Atspalvio eleminavimui pridėti kobalto arba nikelio chloridų kiekiai (į štandartinį tirpalą) rodo jų kiekį tiriamame tirpale. Tuo būdu vienu bandymu galima apytikriai nustatyti abu metalus. Spalvos intensyvumo maksimumas pasiekiamas 30% druskos rūgštyje, todėl visi tiriamo ir štandartinio tirpalo praskiedimai atliekami konc. druskos rūgštimi.

N i k e l i o š t a n d a r t a s. 4,9554 gr gryno nikelio nitrato— —$Ni(NO_3)_2 . 6H_2O$ ištirpinama konc. druskos rūgštyje ir sausai išgarinama. Po to dar du kartus pridedama po 10 ml konc. HCl ir vis sausai išgarinama, kad tuo būdu susiardytų ir pasišalintų HNO_3. Sausos liekanos ištirpinamos 500 ml matavimo kolboje konc. HCl .1 ml tirpalo turi 2 mg nikelio.

K o b a l t o š t a n d a r t a s. 4,9261 gr kobalto nitrato — — $Co(NO_3)_2 . 6H_2O$ ištirpinama konc. HCl ir toliau elgiamasi taip, kaip ruošiant nikelio štandartą. 1 ml tirpalo turi 2 mg kobalto.

D a r b o e i g a. 0,2 gr lydinio ištirpinama druskos ir azoto rūgščių mišinyje. Geležis ir chromas atskiriami, kaip yra 195 psk. aprašyta. Bazinių acetatų filtratan pridedama druskos rūgšties perteklius ir sausai išgarinama. Du kartus pridedama dar po 10 ml konc. HCl ir vis sausai išgarinama, kad tuo būdu suskiltų ir pasišalintų HNO_3. Sausos druskos ištirpinamos ir suplaunamos konc. HCl į kolorimetrinį cilinderį. Į antrą cilinderį įpilama reikalingas štandartinio tirpalo kiekis, praskiedžiama konc. druskos rūgštimi ir lyginama praskiedimo arba sluoksnių lyginimo metodu.

179. Kolorimetrinis chromo nustatymas

Chromas oksiduojamas kalio permaganatu:

$$10Cr^{+++} + 6MnO_4^- + 11H_2O = 5Cr_2O_7^{--} + 6Mn^{++} + 22H^+.$$

Bichromato spalva lyginama su štandartinio bichromato spalva. Fe^{+++} spalva panaikinama pridėjus fosfatų. Geležis su fosfatais pagamina bespalvį kompleksą — $Fe_2(PO_4)_3^{---}$. Nikelis ir kobaltas nusėdinami natrio šarmais.

Darbo eiga. Apie 4 gr analizuojamo plieno stiklinėje ištirpinama 50 ml 6N sieros rūgštyje; pridedama 1 ml konc. azoto rūgšties, geležiai suoksiduoti ir virinama, kol išgaruoja rūgštis. Po to pridedama 25 gr amonio hidrofosfato ir 250 ml vandens. Jei išsiskiria nuosėdų, tad dar pridedama azoto rūgšties. Šildoma iki virimo ir lašinama prisotinto kalio permanganato tirpalo, kol atsiranda nebetirpstančių nuosėdų arba atsiranda raudona spalva. Po to pridedama dar 12 lašų permanganato ir virinama 12 min.

Tuo pat laiku į kitą stiklinę įpilama 120 ml 5N natrio šarmų, įlašinama 14 lašų permanganato tirpalo ir keletą minučių virinama, visą laiką pridedant lašais permaganato tirpalo, kol atsiranda raudona spalva. Kalio permanganato pertekliui suardyti į 12—15 min virintą tiriamąjį tirpalą pridedama 10 ml 5% mangano sulfato tirpalo. Po to tiriamas tirpalas supilamas į šarmų tirpalą, maišoma, ataušoma ir supilama į 500 ml matavimo kolbą.

Tirpalas turi reaguoti šarminiai. Priešingu atveju dedama šarmų iki šarminės reakcijos. Po to pridedama 10 ml 6N acto rūgšties ir įsitikimama ar tirpalas rūgštus (turi būti rūgštus). Praskiedžiama iki žymės, gerai sumaišoma ir filtruojama per sausą filtrą. 100 ml filtrato surenkama kolorimetriniame cilinderyje. Į antrą cilinderį įpilama 70 ml vandens, 20 ml 9N sieros rūgšties, sumaišoma ir lašinama iš biuretės štandartinis 0,01 . N kalio bichromato tirpalas (maišant), kol gaunama tokio intensyvumo spalvą, kaip pirmame cilinderyje.

Pastaba. Jei yra nikelis arba kobaltas, tad 100 ml filtrato supilama kolbon, šildoma iki virimo ir dedama natrio šarmų tirpalo, kad nusėstų nikelio ir kobalto hidroksidai. Ataušintas tirpalas perfiltruojamas ir jame aprašytu būdu nustatomas chromas. Tam tikslui tirpalas praskiedžiamas matavimo kolboje iki 200 ml ir nustatymui imama 100 ml tirpalo.

180. Vanadžio ir volframo plienas

Anglis, fosforas, nikelis ir siera nustatomi, kaip chromo, nikelio ir mangano pliene (177 psk.).

Molibdenas nustatomas, kaip molibdeno pliene (žiūr. 181 psk). Silicis, volframas, varis ir kobaltas nustatomi vienoje lydinio dalyje svorio metodais.

Manganas, chromas ir vanadis nustatomi kitoje lydinio dalyje tūrio metodais.

Silicio, volframo, vario ir kobalto nustatymas. Lydinys ištirpinamas druskos rūgštyje. Geležis oksiduojama azoto rūgštimi, ir atskiriamos netirpios volframo ir silicio rūgštys ($H_2WO_4 + H_2SiO_3$). Filtras sudeginamas ir pasveriami negryni volframo ir silicio oksidai ($SiO_2 + WO_3$). SiO_2 išvaromas fluoro vandeniliu (SiF_4) ir jo kiekis sužinomas iš nuosėdų svorio sumažėjimo.

Likusi tiglyje volframo rūgštis su metalų oksidų priemaišomis sulydoma su natrio karbonatu. Visa tatai ištirpinama vandenyje ir filtruojama. Filtrate lieka natrio volframatas — Na_2WO_4:

$$WO_3 + Na_2CO_3 = Na_2WO_4 + CO_2.$$

Filtre likusios priemaišos kartu su filtru sudeginamos ir pasveriamos. Antrųjų ir trečiųjų nuosėdų svorio skirtumas bus grynо WO_3 kiekis.

Likusiose tiglyje nuosėdose būna kobalto. Jos sulydomos su natrio karbonato trupučiu, ištirpinamos druskos rūgštyje ir prijungiamos prie volframo ir silicio rūgščių filtrato.

Geležis, chromas ir vanadis atskiriami acetato metodu (žiūr. geležies špato analizę 192—195 psk.). Kobaltas, nikelis, manganas ir varis šarminiame tirpale nusėdinami sieros vandeniliu sulfidų pavidalu. Molibdenas lieka tirpale, nes pasigamina tirpi tiodruska — $(NH_4)_2MoS_4$.

Sulfidai ištirpinami rūgštyse. Varis rūgščiame tirpale atskiriamas sieros vandeniliu. Filtrate kobaltas nusėdinamas nitrozo beta naftolu [$(C_{10}H_6ONO)_3 . Co$]. Kobaltą ir nikelį galima išskirti elektrolize. Atėmus nikelio kiekį, nustatytą dimetilio glioksimu, gaunamas kobalto kiekis.

Darbo eiga. Apie 2 gr lydinio uždengtoje stiklinėje apipilama 50 ml konc. (d = 1,19) druskos rūgšties ir šildoma, kol ištirp-

sta Tirpalan lašinama azoto rūgštis (d = 1,4), kol suoksiduojama geležis ir tirpale nustoja atsipalaiduoti burbulai. Po to šildoma, kol išsiskyrusi volframo rūgštis tampa ryškiai geltonos spalvos. Pridedama 100 ml verdančio vandens ir 1 min pavirinama. Nuosėdos ($H_2WO_4 + H_2SiO_3$) nufiltruojamos per popierinį filtrą ir perplaunamos prask. (1 : 10) druskos rūgštimi. Filtratas lėkštėje sausai išgarinamas ir visa tai 1 val šildoma džiovinimo spintoje prie 120°, kad likusios tirpale silicio ir volframo rūgštys pavirstų netirpstančiomis. Ataušusion lėkštėn pridedama 15 ml konc. druskos rūgšties ir pašildoma. Po to pridedama 10 ml pusiau praskiestos druskos rūgšties, 50 ml karšto vandens ir maišoma, kol chloridai ištirpsta. Nuosėdos nufiltruojamos ir perplaunamos prask. (5 : :95) druskos rūgštimi. Kobaltas nustatomas filtrate.

Abu filtrai su nuosėdomis sudeginami platiniame tiglyje ir kaitinami iki pastovaus svorio (A gr):

Į pasvertas nuosėdas įlašinama 2—3 lašai konc. sieros rūgšties, pridedama 3–4 ml fluoro vandenilio ir, visa tai išgarinus, kaitinama iki pastovaus svorio (B gr):

$$A - B = SiO_2 \text{ gr.}$$

Silicio kiekis apskaičiuojamas pagal silicio dioksido svorį.

Likusios tiglyje nuosėdos (B) atsargiai sulydomos su dvigubu bevandenio natrio karbonato kiekiu. Sulydyta masė ištirpinama karštame vandenyje. Neištirpusios nuosėdos nufiltruojamos ir rūpestingai perplaunamos karštu vandeniu. Filtras su nuosėdomis sudeginamas platiniame tiglyje ir visa tai kaitinama iki pastovaus svorio (C gr):

$$B - C = WO_3 \text{ gr.}$$

Volframo kiekis apskaičiuojamas pagal volframo trioksido svorį.

Tiglio turinys (geležies, kobalto ir kiti oksidai) sulydomas su natrio karbonato trupučiu. Sulydyta masė ištirpinama druskos rūgštyje ir tirpalas prijungiamas prie silicio ir volframo rūgščių filtrato, kuriame ir nustatomas kobaltas. Prieš nustatant kobaltą, jis atskiriamas beveik nuo visų metalų, be nikelio ir mangano, kurie nekliudo nustatyti.

Turimas rūgštus tirpalas nugarinamas iki 100 ml ir atsargiai neutralinamas pradžioje sausu natrio karbonatu, o vėliau, lašinant 10% natrio karbonato tirpalą. Neutralinimo metu tirpalas stipriai maišomas, kol pasirodo geltona gintaro spalva ir atsiradusios nuo-

sėdos sunkiai ir negreit beištirpsta. Taip paruoštas silpnai rūgštus tirpalas, palengva ir visą laiką maišant, supilamas į 200 ml 5% verdančio amonio acetato tirpalą. 2—3 min pavirinama ir tuojau filtruojama per didelį filtrą. Skaidrus filtratas paliekamas. Neperplautos nuosėdos filtre ištirpinamos kiek galima mažesniame pusiau praskiestos druskos rūgšties kiekyje. Tirpalas surenkamas ankščiau vartoton neplauton stiklinėn ir antrą kartą tokiu pat būdu nusėdinama (tirpalas neutralinamas Na_2CO_3 ir supilamas į $NH_4 . OOCCH_3$ tirpalą). Po to visa tatai nufiltruojama ir, neperplovus nuosėdų, išmetama. Abu filtratai, kuriuose jau neturi būti geležies, chromo ir vanadžio druskų, sujungiami į vieną.

Molibdenui atskirti tirpalas neutralinamas amoniaku; po to pridedama dar 30 ml amoniako pertekliaus ir prisotinama sieros vandeniliu (stipri svorė!). Nusėdusios nuosėdos (MnS, CuS, CoS, NiS), nufiltruojamos (neplaunamos). Skaidrus filtratas išpilamas laukan. Sulfidų nuosėdos ištirpinamos 20 ml konc. azoto rūgšties su konc. druskos rūgšties trupučiu. Tirpalas pilamas į filtrą su sulfidais. Susiardęs filtras suplaunamas lėkštėn kartu su visu tirpalu. Po to pridedama 5 ml konc. sieros rūgšties, išgarinama ir kaitinama, kol ima garuoti sieros rūgštis. Kad filtras galutinai susioksiduotų, pridedama dar azoto rūgšties ir vėl šildoma, kol ima garuoti H_2SO_4 garai. Po to ataušinama ir visa tai praskiedžiama iki 100 ml. Rūgšties kiekiui sumažinti pridedama 2 ml konc. amoniako, ir varis nusėdinamas sieros vandeniliu, kaip yra 141 psk. aprašyta. Nuosėdos perplaunamos sieros rūgštimi silpnai parūgštintu ir H_2S prisotintu vandeniu. Sieros vandeniliui pašalinti filtratas nugarinamas iki 100 ml. Toliau elgiamasi taip, kaip A, arba kaip B skyreliuose aprašyta.

A. Tirpalan dedama 5 ml konc. sieros rūgšties, neutralinama amoniaku ir pridedamas dar 30 ml amoniako perteklius. Po to pridedama 2 gr natrio hidrosulfito — $NaHSO_3$ (reduktorius) ir elektrolizuojama, kaip yra 58 psk. aprašyta. Srovės tankumas $N\ D_{100} = 0{,}2—0{,}3$ Amp. Srovė imama iš 4-rių voltų akumuliatoriaus. Elektrolizė tęsiasi apie 6 val. Katodas nuplaunamas šaltu vandeniu. Po to išdžiovinamas prie 100^0 ir pasveriamas bendras kobalto ir nikelio kiekis.

B. Tirpalas silpnai pašarminamas amoniaku ir į jį įpilama 5 ml konc. ($d = 1{,}10$) druskos rūgšties perteklius. Po to praskiedžiama iki 350 ml, pašildoma iki virimo ir, nuolat maišant, pripilama 7% nitrozo beta naftolo tirpalo konc. acto rūgštyje. Nu-

sėdintojaus tirpalo imama ne mažiau kaip 6 ml kiekvieniems 0,01 gr kobalto. Nusėdusios nuosėdos nufiltruojamos, du kartus perplaunamos pakaitomis prask. (1 : 1) druskos rūgštimi ir vandeniu. Galutinai perplaunama karštu vandeniu. Filtras su nuosėdomis atsargiai sudeginamas porceleniniame tiglyje, 20 min pakaitinama aukštoje temperatūroje ir pasveriama kaip Co_3O_4. Kobalto kiekis apskaičiuojamas pagal Co_3O_4 svorį.

Mangano, chromo ir vanadžio nustatymas. Lydinys ištirpinamas sieros rūgštyje. Geležis, chromas ir vanadis nusėdinami natrio hidrokarbonatu [$Fe(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $V(OH)_2$]:

$$Cr_2(SO_4)_3 + 6NaHCO_3 = 2Cr(OH)_3 + 3Na_2SO_4 + 6CO_2.$$

Manganas (Co, Ni) lieka filtrate. Jame manganas nustatomas persulfato metodu, kaip yra 177 arba 174 psk. aprašyta.

Geležies, chromo ir vanadžio hidroksidų nuosėdos ištirpinamos druskos rūgštyje. Silicio ir volframo rūgščių priemaišos nufiltruojamos. Chromas filtrate nustatomas persulfato metodu, kaip ir chromo-nikelio-mangano pliene (177 psk.). Nutitravus chromą, tirpale esantis vanadis redukuojamas dvivalente geležimi:

$$V_2O_5 + 2Fe^{++} + 2H^+ = 2Fe^{+++} + V_2O_4 + H_2O.$$

Fe^{++} perteklius oksiduojamas amonio persulfatu:

$$2Fe^{++} + S_2O_8^{--} = 2SO_4^{--} + 2Fe^{+++}.$$

Persulfatas vanadžio tetroksido neoksiduoja. V_2O_4 nutitruojamas kalio permanganato tirpalu:

$$5V_2O_4 + 3H_2SO_4 + 2KMnO_4 =$$
$$= 5V_2O_5 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O.$$

Darbo eiga. 2 gr lydinio uždengtoje stiklinėje ištirpinama 30 ml prask. (1 : 9) sieros rūgštyje. Tirpalas praskiedžiamas verdančiu vandeniu iki 100 ml; po to pašildomas iki virimo ir atsargiai pilamas (patartina iš buretės) 8% natrio hidrokarbonato — $NaHCO_3$ tirpalas, kol atsiradusios nuosėdos nebeištirpsta (apie 30 ml). Pripylus 4 ml $NaHCO_3$ tirpalo pertekliaus, netrukus viskas nufiltruojama per retą filtrą ir perplaunama karštu vandeniu. Drumstas filtratas, kuriame yra visas manganas, oksiduojamas azoto rūgštimi, ir manganas nustatomas persulfato metodu, kaip yra 177 arba 174 psk. aprašyta. Nuosėdos, kuriose, be kitų metalų, yra visas chromas ir vanadis, dedamos su filtru stiklinėn, kurioje buvo

ištirpintas lydinys. Prie stiklinės sienelių esti prikibusių nuosėdų. Nuosėdos apipilamos 60 ml prask. (2 : 1) druskos rūgštimi. Pašildoma ir, pridėjus 10 ml konc. (d = 1,2) azoto rūgšties, nugarinama iki mažo tūrio (2—3 ml). Po to pridedama 45 ml prask. (2 : 1) druskos rūgšties ir šildoma, kol tirpstančios druskos ištirpsta. Pridejus antra tiek (kaip tirpalo) vandens, 3 min pavirinama, nufiltruojama ir perplaunama prask. (1 : 9) druskos rūgštimi. Filtratas nugarinamas iki mažo tūrio ir, pilant azoto rūgštį ir nuolatos verinant, suardoma druskos rūgštis. Jei nuosėdos išsiskiria, tad jos nufiltruojamos (praskiedus) ir filtrate chromas nustatomas persulfato metodu, kaip yra 177 psk. aprašyta.

Vanadis nustatomas tame pat tirpale, kuriame yra nutitruotas chromas. Tam tikslui tirpalan dedama $\frac{N}{10}$ Mohr'o druskos — $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 . 6H_2O$ tirpalo. Jei lydinyje yra ne daugiau kaip 0,8% vanadžio, tad imama 10 ml Mohr'o druskos tirpalo. Jei vanadžio esti daugiau kaip 0,8%, tad jos imama 20 ml.

Pridėjus Mohr'o druskos tirpalo, gerai sumaišoma, pridedama 8 ml 15% šviežiai paruošto amonio persulfato tirpalo ir vieną minutę maišoma. Tuojau po to vanadis nutitruojamas $\frac{N}{10}$ $KMnO_4$. Tirpalas pilamas, kol, 1 min pamaišius, nebepradingsta raudona spalva. Titravimo reakcijoje vanadis yra vienekvivalentinis.

181. Molibdeno plienas

Visi elementai, be molibdeno, nustatomi, kaip volframo ir vanadžio pliene (180 psk).

Molibdeno nustatymas. Lydinys ištirpinamas rūgštyse ir netirpios silicio ir volframo rūgštys — H_2SiO_3 ir H_2WO_4 nufiltruojamos. Neutralintame filtrate molibdenas nusėdinamas sieros vandeniliu. Negrynos MoS_2 nuosėdos ištirpinamos druskos rūgštyje ir priemaišos nusėdinamos natrio šarmais. Čia paprastai nusėda geležies hidroksidas. Pasigaminęs natrio molibdato tirpalas veikiamas švino acetatu:

$$Na_2MoO_4 + Pb(CH_3COO)_2 = PbMoO_4 + 2CH_3COONa.$$

Molibdeno kiekis apskaičiuojamas pagal švino molibdato svorį.

Darbo eiga. Analizuojamo lydinio pasveriama tiek, kad jame būtų apie 0,03 gr molibdeno. Pasvertoji medžiaga apipilama

50 ml prask. (1 : 1) druskos rūgštimi. Reakcijai sustojus, pridedama 10 ml konc. (d = 1,4) azoto rūgšties, kad sisioksiduotų geležis ir volframas. Tirpalas šildomas, kol volframo (jei jis yra) rūgšties nuosėdos tampa ryškiai geltonos spalvos. Nuosėdos nufiltruojamos lėkštėn, perplaunamos prask. (1 : 9) druskos rūgštimi ir paliekamos filtre (a nuosėdos).

Filtratan pridedama 30 ml prask. (1 : 1) sieros rūgšties. Tirpalas išgarinamas ant vandens tynės ir liekanos kaitinamos, kol ima garuoti sieros rūgštis. Po to ataušinama ir pridedama 40 ml vandens.

A. Jei dar šiek tiek išsiskiria volframo rūgšties nuosėdų, tad jos nufiltruojamos ir perplaunamos prask. sieros rūgštimi (b nuosėdos). Filtratas (I) paliekamas.

Abiejuose filtruose (a ir b) nufiltruota volframo rūgštis būna užteršta molibdenu, kurį reikia atskirti ir prijungti prie filtrato (I). Tam tikslui abų filtrai su nuosėdoms perplaunami karštu 2 . N natrio hidroksido tirpalu ir vėliau prask. sieros rūgštimi. Molibdeno, volframo ir kitų metalų oksidai ištirpsta. Geležiai sujungti gautan tirpalan pridedama 5 gr vynuogių rūgšties (žiūr. 177 psk.) ir tirpalas silpnai parūgštinamas sieros rūgštimi. Molibdenas nusėdinamas sieros vandeniliu, kaip yra žemiau skyrelyje B aprašyta.

Molibdeno sulfido nuosėdos būna užterštos volframo rūgštimi, todėl jos nufiltruojamos ir ištirpinamos nedideliame druskos rūgšties ir bromo vandens kiekyje. Tirpalan pridedama 2 ml konc. sieros rūgšties, išgarinama lėkštelėje ir kaitinama, kol ima garuoti sieros rūgštis. Po to ataušinama, pridedama 6 ml vandens ir neilgą laiką šildoma. Išsiskyrusi volframo rūgštis nufiltruojama. Filtratas (II), kuriame yra visas iš volframo rūgšties išskirtas molibdenas, prijungiamas prie pirmojo volframo rūgšties filtrato (I).

B. Į sujungtus I ir II filtratus dedama 5 gr vynuogių rūgšties, beveik neutralinama konc. amoniaku, pašildoma arti virimo ir leidžiama stipri sieros vandenilio srovė (10—20min), kol nusėda pasigaminusios molibdeno sulfido nuosėdos. Vynuogių rūgštis sujungia volframą ir vanadį į kompleksus ir neleidžia jiems nusėsti. Tris val laikoma prie 50—60° ant vandens tynės. Po to sulfidai kartu su siera nufiltruojami ir perplaunami parūgštintu, sieros vandeniliu prisotintu, vandeniu. Filtras su nuosėdomis (1) paliekamas. Filtrate dažnai dar lieka molibdeno, kuris taip pat reikia išskirti. Tam tikslui filtratas virinamas, kol išgaruoja sieros van-

denilis. Pridedama 10 ml 10% amonio persulfato tirpalo, kad susioksiduotų tirpale likęs molibdenas. Tirpalas pavirinamas, dar keletą minučių leidžiamas sieros vandenilis ir šildoma, kaip pirmąjį kartą. Nusėdusois nuosėdos nufiltruojamos (2 filtras) ir perplaunamos, kaip pirmąjį kartą.

Pirmame ir antrame filtruose esantieji sulfidai suplaunami stiklinėn. Filtrai perplaunami prask. (1 : 1) druskos rūgštimi su bromo vandens trupučiu. Oksiduojami sulfidai lengviau ištirpsta.

Po to filtrai galutinai perplaunami vandeniu. Perplovimui vartoti tirpalai surenkami stiklinėn su nuosėdomis. Filtrai paliekami, nes juose paprastai lieka šiek tek molibdeno sulfidų.

Tirpalas stiklinėje praskiedžiamas iki 100 ml. Pridedama 20 ml konc. (d = 1,19) druskos rūgšties, 3 gr kalio chlorato — $KClO_3$ ir virinama, kol ištirpsta molibdeno sulfidas. Neištirpusios dalys nufiltruojamos (filtras 3), perplaunamos vandeniu ir filtratas (III) paliekamas.

Filtras (3) drauge su (1) ir (2) filtrais kiek galima žemesnėje temperatūroje sudeginami giliame tiglyje, kad neišgaruotų pasigaminęs molibdeno trioksidas — MoO_3. Likusios tiglyje nuosėdos (jei jų yra) ištirpinamos šiltame 2 . N natrio hidroksido tirpale ir prijungiamos prie (III) filtrato.

Gautame tirpale yra visas molibdenas, šiek tiek geležies ir kitų metalų. Tirpalas neutralinamas (beveik) 2 . N natrio hidroksidu ir, nuolatos maišant, supilamas po truputį į verdantį 100 ml 2 . N NaOH tirpalą. Nusėdusios $Fe(OH)_3$ nuosėdos nufiltruojamos ir perplaunamos karštu vandeniu. Filtratas (IV) paliekamas. Nuosėdos ištirpinamos praskietoje (1 : 1) karštoje druskos rūgštyje, rūgštis neutralinama NaOH ir vėl tokiu pat būdu nusėdinama, supilant į verdantį šarmų tirpalą. Nufiltravus ir perplovus tirpalą, gautas filtratas prijungiamas prie (IV) filtrato. Tame tirpale esti visas molibdenas be kitų jo nusėdinimui kliudančių metalų.

Tirpalas neutralinamas konc. (d = 1,19) druskos rūgštimi ir pridedama 5 ml rūgšties pertekliaus. Nugarinama iki 250 ml ir į skaidrų tirpalą pridedama 50 ml 50% amonio acetato tirpalo. Po to pašildoma iki virimo ir lašais pridedama 1% švino acetato tirpalo mažas perteklius. 2—3 min virinama ir nuolatos maišoma. Pridėjus 2—3 lašus nusėdintojaus tirpalo, įsitikinama, ar nebeatsiranda daugiau nuosėdų. Virinama dar 10 min ir dekantuojama (nupilama) per be pelenų filtrą. Nuosėdos stiklinėje perplaunamos, dekantuojant 3—4 kartus po 75 ml karštą 2,5% amonio acetato tir-

palą. Po to nuosėdos suplaunamos į filtrą ir galutinai perplaunamos.

Jei gaunasi daug nuosėdų arba jei tirpale buvo daug sulfatų, tad patartina gautas nuosėdas ištirpinti prask. (1 : 1) druskos rūgštyje ir antrą kartą tokiu pat būdu nusėdinti, kad jos būtų atpalaiduotos nuo pasitaikančių švino sulfato ir natrio druskų priemaišų.

Filtras su nuosėdomis išdžiovinamas. Nuosėdos rūpestingai išpilamos ant laikr. stiklo. Filtras sudeginamas porceleniniame tiglyje. Tigliui ataušus, subraukiamos į jį išpiltos ant stiklo nuosėdos, pakaitinamos prie 500° (tamsiai raudona kaitra), saugojant nuo redukuojančio dujų veikimo, ir pasveriamos ($PbMoO_4$).

Pastaba. Jei lydinyje volframo nėra, tad darbo eiga nuo A iki B išleidžiama. Švino molibdato nuosėdas galima filtruoti per porceleninį tiglį-filtrą ir jį kaitinti, įstačius į kitą didesnį tiglį. Tuo būdu apsaugojama nuo redukuojančių dujų veikimo.

182. Silicio nustatymas ferosilicyje

Lydinys oksiduojamas, sulydžius jį su natrio-kalio karbonatu ir natrio peroksidu:

$$2Fe + 2Si + 7Na_2O_2 + 4KNaCO_3 =$$
$$= 2K_2SiO_3 + Fe_2O_3 + 4Na_2CO_3 + 5Na_2O.$$

Čia negalima vartoti platininio tiglio, nes Na_2O_2 gadina platiną.

Sulydyta masė ištirpinama druskos rūgštyje ir nufiltruojama silicio rūgštis:

$$K_2SiO_3 + Fe_2O_3 + 8HCl = H_2SiO_3 + 2FeCl_3 + 2KCl + 3H_2O.$$

Darbo eiga. 0,5 gr kuo smulkiausiai agatiniame grūstuvėlyje sutrinto lydinio rūpestingai sumaišoma nikeliniame arba plieniniame tiglyje su 3—4 gr sutrintu, 1 dalimi Na_2CO_3, 1 dal. K_2CO_3 ir 2 dalimis Na_2O_2, bevandeniu mišiniu. Uždengtas tiglis palengva labai atsargiai šildomas ir vėliau paprastu degikliu kaitinamas, kol mišinys ramiai susilydo. Staiga pašildžius, reakcija taip smarkiai vyksta, kad tiglio turinys gali ištykšti. Ataušęs tiglis dedamas lėkštėn, sulydyta medžiaga apipilama 30—50 ml karšto vandens, uždengiama ir valandą šildoma ant vandens tynės. Šildymo metu tiglio turinys maišomas stikline lazdele, kad būtų išstumta iš jo silicio rūgštis, kuri kliudo druskoms tirpti. Tirpalas atsargiai parūgštinamas 20—30 ml konc. HCl ir dar pusvalandį pa-

šildomas. Tiglis stikline lazdele išimamas iš lėkštės ir nuplaunamas karštu vandeniu. Pridėjus dar 15—30 ml konc. HCl, stiklas nuplaunamas lėkštėn. Lėkštės turinys sausai išgarinamas Garinant, laikas nuo laiko, stikline lazdele sutrinami druskų gabaliukai ir tuo pagreitinamas garavimas. Išgarinus pripilama 5—8 ml konc. HNO_3 (d = 1,2) ir dar kartą sausai išgarinama. Po to pridedama 3—4 ml konc. HCl, palaukiama 10 min, pridedama 100 ml karšto vandens ir 10 min ant vandens tynės pašildoma, kad druskos ištirptų. Šildant tirpalas maišomas ir trinami druskų gabaliukai. Po to 10 min paliekama nusistoti ir filtruojama per retą be pelenų filtrą. Toliau elgiamasi, kaip yra 172 psk. aprašyta, nustatant silicį pliene.

183. Chromo nustatymas fero-chrome

Lydinys oksiduojamas, sulydžius jį su natrio peroksidu:

$$2Cr + 2Fe + 9Na_2O_2 = 2Na_2CrO_4 + Fe_2O_3 + 7Na_2O.$$

Sulydyta masė ištirpinama vandenyje ir netirpstantieji metalų oksidai nufiltruojami. Filtratas, kuriame yra chromas Na_2CrO_4 pavidalu, parūgštinamas sieros rūgštimi ir redukuojamas titruotu dvivalentės geležies sulfato tirpalu:

$$CrO_4^{--} + 3Fe^{++} + 8H^+ = Cr^{+++} + 2Fe^{+++} + 4H_2O.$$

Dvivalentės geležies perteklius nutitruojamas kalio permanganato tirpalu.

Darbo eiga. Apie 0,5 gr smulkiai sutrinto lydinio sumaišoma storame porceleniniame tiglyje su 8 gr natrio peroksido. Ant mišinio užpilama lygiu sluoksniu 1—2 gr natrio peroksido ir atsargiai sulydoma. Masei susilydžius, kaitinama dar 5 min. Po to tiglis kraipomas į šonus, kad prie šonų prikibusios dalys taip pat patektų sulydyton masėn. Uždengtam tigliui ataušus, jis dedamas didelėn stiklinėn ir apipilamas 200 ml vandens. Druskoms ištirpus, tiglis ir dangtelis išimami ir nuplaunami. Tirpalan dedama dar 1 gr natrio peroksido ir 10 min virinama, kad natrio peroksido perteklius visiškai susiardytų. Po to palaukiama, kol nuosėdos nusėda, ir filtruojama per Gooch'o tiglį. Nuosėdos perplaunamos karštu vandeniu ir išmetamos. Filtruoti per popierinį filtrą negalima, nes šarmai ekstraguoja iš popierio redukuojančias chromatą organines medžiagas.

Filtratas surenkamas 800 ml stiklinėn, pridedama 10 ml konc. sieros rūgšties ir praskiedžiama iki 500 ml. Tirpalui ataušus, pridedama šviežiai nutitruoto $\frac{N}{10}$ dvivalentės geležies amonio sulfato (Mohr'o druska) tirpalo perteklius. Tirpalas nusidažo Cr^{+++} spalva (palygink persulfato metodą 177 psk.). Mohr'o druskos perteklius nutitruojamas $\frac{N}{10}$ kalio permanganatu. Chromo kiekis lydiniyje apskaičiuojamas, kaip chromnikelio analizėje (184 psk.) yra aprašyta.

P a s t a b a. Nustatant Mohr'o druskos normalingumą, patartina titruojamą tirpalą praskiesti iki tokio tūrio, kokiame titruojama darbo eigoje. Mat, skiedžiant titruojamus tirpalus, dėl esamų vandenyje redukuojančių arba oksiduojančių medžiagų, atsiranda tam tikra praskiedimo paklaida. Jei titravimai atliekami vienokiuose tūriuose, tad praskiedimo paklaida anuliuojasi.

184. Chromo nikelis

Chromo nikelis yra vartojamas varžynams ir elektriniams kaitinimo aparatams gaminti.

Siliciui, nikeliui ir chromui nustatyti lydinys ištirpinamas azoto ir druskos rūgščių mišinyje:

$$3Si + 4HNO_3 + H_2O = 3H_2SiO_3 + 4NO.$$

Garinant su sieros rūgštimi, pašalinama azoto rūgštis ir metalai paverčiami sulfatais:

$$2Cr(NO_3)_3 + 3H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 6HNO_3.$$

Išsiskyrusi silicio rūgštis nufiltruojama. Filtratas praskiedžiamas matavimo kolboje. Nikelis ir chromas nustatomi atskirose praskiesto tirpalo dalyse. Nikelis atskiriamas dimetiliu glioksimu (žiūr. 34 psk.). Chromas oksiduojamas amonio persulfatu (CrO_4^{--}) ir nutitruojamas dvivalentės geležies druskų tirpalu:

$$2Cr^{+++} + 3S_2O_8^{--} + 8H_2O = 2CrO_4^{--} + 6SO_4^{--} + 16H^+.$$

Manganas ir geležis nustatomi atskirose lydinio dalyse.

Geležiai nustatyti lydinys ištirpinamas druskos ir azoto rūgščių mišinyje. Sieros rūgštimi pašalinamos azoto ir druskos rūgštys.

Netirpi silicio rūgštis nufiltruojama ir filtrate geležis nusėdinama kupferonu:

$$Fe^{+++} + 3C_6H_5 . N . NO . ONH_4 = Fe(C_6H_5 . N . NO . O)_3 + 3NH_4^+.$$

Kupferonu yra vadinamas amonio nitrozo fenilhidroksilaminas. Jis įgalina atskirti rūgščiame tirpale geležį, vanadį, cirkonį, titaną, alavą, niobį ir tantalą nuo aliuminio, chromo, fosforo, boro, mangano ir šešiavalenčio urano. Pasigaminusių metalo-kupferono nuosėdų sverti negalima, jas reikia sudeginti ir metalą pasverti, kaip oksidą. Nustatymui kliudo švinas, sidabras, gyvsidabris, bismutas, ceris, toris ir volframas. Šarminiai ir žemės šarminiai metalai kliudo tik tada, kai jų esti žymūs kiekiai.

Manganui nustatyti lydinys ištirpinamas taip pat azoto ir druskos rūgščių mišinyje. Manganas oksiduojamas kalio chloratu iki dioksido:

$$3Mn^{++} + ClO_3^- + 3H_2O = 3MnO_2 + Cl^- + 6H^+.$$

Nufiltruotos mangano dioksido nuosėdos redukuojamos Mohr'o druskos tirpalo pertekliumi:

$$MnO_2 + 2Fe^{++} + 4H^+ = 2Fe^{+++} + Mn^{++} + 2H_2O.$$

Dvivalentės geležies pridėtas perteklius nutitruojamas kalio permanganatu:

$$5Fe^{++} + MnO_4^- + 8H^+ = 5Fe^{+++} + Mn^{++} + 4H_2O.$$

Silicio nustatymas. Apie 1 gramą medžiagos 200 ml uždengtoje lėkštėje apipilama 15—20 ml druskos ir azoto rūgščių mišinių (3 : 1) ir šildoma ant vandens tynės, kol lydinys ištirpsta. Tirpalas ataušinamas, pridedama 10 ml konc. sieros rūgšties, kiek galima išgarinama ant vandens tynės ir atsargiai kaitinama, kol ima garuoti balti sieros rūgšties garai. Po to ataušinama, pridedama 100 ml vandens ir šildoma, kol išsiskyrusios druskos ištirpsta.

Silicio rūgšties nuosėdos nufiltruojamos per retą be pelenų filtrą ir perplaunamos 1% sieros rūgšties tirpalu. Išdžiovintas filtras sudeginamas platininiame tiglyje ir visa tai kaitinama iki pastovaus svorio (A). Po to į tiglį pripilama 2—3 ml fluoro vandenilio rūgšties ir 2—3 lašai konc. sieros rūgšties. Tiglio turinys traukos spintoje išgarinamas (HF nuodai!) ir, atsargiai kaitinant, išvaroma sieros rūgštis. Po to kaitinama iki pastovaus svorio (B). A—B yra silicio dioksido svoris. Silicio kiekis lydinyje apskaičiuojamas pagal silicio dioksido nuosėdų svorį.

Po antrojo kaitinimo likusi tyglyje medžiaga (Cr_2O_3, Fe_2O_3 ir t. t.) sulydoma su bevandeniu natrio karbonatu (apie 0,5 gr) arba su kalio pirosulfatu. Sulydyta masė atsargiai ištirpinama sieros rūgštimi parūgštintame vandenyje ir, jei ji visiškai ištirpsta, tad prijungiama prie silicio dioksido filtrato. Nevisai ištirpus, liekanos nufiltruojamos, sudeginamos, dar kartą sulydomos, ištirpinamos ir visa tai prijungiama prie pirmojo filtrato. Taip gautas tirpalas supilamas 250 ml matavimo kolbon, praskiedžiamas iki žymės ir gerai sumaišomas. Minėtas tirpalas imamas dalimis nikeliui ir chromui nustatyti.

Nikelio nustatymas. Pipete paimama 50 ml minėto tirpalo didelėn 600 ml stiklinėn ir pridedama 25—30 ml 20% vynuogių rūgšties tirpalo.

Vynuogių rūgštis su geležies ir chromo druskomis sudaro kompleksinius ionus: $(OH)_2FeOOC(CHOH)_2 . COO^-$ ir $(OH)_2CrOOC(CHOH)_2COO^-$.

Geležies ir chromo kompleksai su amoniaku nebesudaro hidroksidų ir nenusėda.

Pridėjus vynuogių rūgšties, tirpalas pašarminamas konc. amoniaku ir parūgštinamas konc. druskos rūgštimi (10—15 ml). Į tirpalą pridedama 35 ml šviežiai paruošto šarminio dimetilio glioksimo tirpalo.

Reagentui paruošti 3 gr dimetilio glioksimo ištirpinama 100 ml 3% NaOH tirpale. Reagentas nepatvarus.

Po to tirpalas pašarminamas amoniaku ir silpnai parūgštinamas praskiesta (1 : 3) acto rūgštimi. Dar po to sumaišoma ir 1 val šildoma ant vandens tynės (75—90°), laikas nuo laiko maišant. Raudonos nikelio dimetilio glioksimo nuosėdos nufiltruojamos per Gooch'o ar stiklinį tiglį, rūpestingai perplaunamos karštu vandeniu ir džiovinamos prie 110° iki pastovaus svorio. Pasvertos nuosėdos turi 20,32% nikelio (žiūr. 34 psk.).

Pastaba. Patartina nufiltruotas nuosėdas ištirpinti ir antrą kartą nusėdinti, kad nuosėdos būtų atpalaiduotos nuo adsorbuotų priemaišų. Tirpinama konc. H_2SO_4 ir HNO_3 mišinyje. Tirpalas išgarinamas ir visa tai kaitinama, kol ima garuoti sieros rūgštis. Po to praskiedžiama, jei reikia perfiltruojama ir aprašytu būdu antrą kartą nusėdinama.

Chromo nustatymas. Iš anksčiau paminėto 250 ml silicio rūgšties praskiesto filtrato paimama pipete 50 ml ir supilama

500 ml talpos stiklinėn. Tirpalas praskiedžiamas iki 250 ml. Pridedama 1–2 ml konc. H_2SO_4, 1 ml 0,5% sidabro nitrato ir 15—25 ml 15% amonio persulfato tirpalo. Po to uždengiama ir tris minutes virinama (palygink 177 psk.).

Jei lydinys turi 10—12% chromo, tad amonio persulfato imama 15 ml; jei lydinyje yra apie 20% chromo, tad imama 25 ml persulfato tirpalo. Sidabro nitratas čia veikia katalitiškai.

Po to pridedama 20 ml 10% natrio chlorido tirpalo ir šildoma, kol išsiskyrusios mangano dioksido nuosėdos ištirpsta. Virinama 5 minutes, kad susiardytų amonio persulfato perteklius. Ataušinama iki kambario temperatūros ir titruojama.

Titravimui reikia turėti titruotą kalio permanganatą ir artimą jo normalingumui dvivalentės geležies amonio sulfatą, t. y. Mohr'o druskos tirpalą. Mohr'o druskos tirpalo normalingumas nustatomas, titruojant kalio permanganatu prieš pat darbą. Suprantama, kad geležies tirpalo nereikia redukuoti. Titruojama, kaip yra 98 psk. aprašyta.

Geležies amonio sulfato tirpalui paruošti vandenyje ištirpinama 40 gr $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 . 6H_2O$ druskos, pridedama 10 ml konc. sieros rūgšties ir praskiedžiama iki 1000 ml.

Titruojant chromatą, geležies amonio sulfato tirpalas stiklinėn pilamas tol, kol gelsva spalva pereina į žalią ($CrO_4^{--} \rightarrow Cr^{+++}$). Po to pripilama dar 5–10 ml tirpalo pertekliaus, kuris nutitruojamas (iš kitos biuretės) kalio permanganatu.

Duomenų apskaičiavimas. Medžiagos pasverta a gr, praskiesta 250 ml matavimo kolboje ir chromatui titruoti paimta 50 ml tirpalo. Mohr'o druskos tirpalo pridėta V_1 ml N_1 normalingumo. $KMnO_4$ tirpalo suvartota V_2 ml N_2 normalingumo. Chromo gram-ekvivalentas — $\frac{52,01}{3}$ gr. Chromo kiekis (X) nuošimčiais apskaičiuojamas iš lygybės:

$$X = (V_1 . N_1 - V_2 . N_2) . \frac{52,01}{3.1000} \cdot \frac{250}{50} \cdot \frac{100}{a} \%.$$

Geležies nustatymas. Jei lydinyje yra apie 10% Fe, tad medžiagos imama 1 gr. Jei lydinyje geležies yra ne daugiau kaip 2%, tad reikia imti apie 5 gr lydinio. Pasvertoji medžiaga uždengtoje stiklinėje apipilama 25—75 ml konc. druskos rūgšties. Po to truputį dedama azoto rūgšties ir šildoma, kol medžiaga ištirpsta.

Tirpalan pridedama 20 ml konc. sieros rūgšties, kiek galima, ant vandens tynės išgarinama ir kaitinama, kol ima garuoti sieros rūgštis. Kai stiklinė atausta, atsargiai pridedama 50 ml vandens ir maišant šildoma, kol ištirpsta sulfatai. Silicio rūgštis (negryna) nufiltruojama ir perplaunama šiltu vandeniu. Filtras su nuosėdomis sudeginamas platininiame tiglyje ir silicio dioksidas (SiF_4) pašalinamas fluoro vandeniliu, kaip yra aprašyta, nustatant silicį. Jei tiglyje lieka oksidų (Fe_2O_3, Cr_2O_3), tad jie sulydomi su 1—2 gr natrio karbonato ir ištirpinami druskos rūgštyje. Tirpale geležis nusėdinama amoniaku (žiūr. 35 psk.). Nuosėdos gerai perplaunamos karštu vandeniu, ištirpinamos filtre karštoje praskiestoje (1 : 4) sieros rūgštyje ir prijungiamos prie silicio rūgšties filtrato, kuriame dabar yra visa geležis.

Filtratas nugarinamas iki 150 ml, maišomas ir po truputį į jį pilamas šviežiai paruoštas ir taip pat atvėsintas 6% kupferono tirpalas, kol nustoja darytis rudai raudonos nuosėdos.

Nusėdus geležiai, pilamas kupferono tirpalas išskiria baltų, greit pradingstančių, nuosėdų. Jos ir rodo, kad tirpale nebėra geležes.

Nuosėdos nufiltruojamos per didelį be pelenų filtrą, 18—20 kartų perplaunamos šalta praskiesta (1 : 9) sieros rūgštimi ir po to šaltu praskiestu (1 : 19) amoniaku. Amoniakas ištirpina kupferono perteklių ir pasitaikančias vanadžio junginių nuosėdas. Filtras su nuosėdomis išdžiovinamas, atsargiai (putoja) sudeginamas ir kaitinamas iki pastovaus svorio (Fe_2O_3). Pasvertos nuosėdos ne visiškai atitinka nurodytą formulę, nes degdamas kupferonas geležies dalį redukuoja (Fe_3O_4). Todėl patartina pakaitintas nuosėdas ištirpinti konc. druskos rūgštyje ir antrą kartą nusėdinti amoniaku, kaip yra 35 psk. aprašyta.

M a n g a n o n u s t a t y m a s. 2 gr lydinio uždengtoje lėkštėje arba stiklinėje ištirpinama 40 ml azoto ir druskos rūgščių mišinyje (1 : 3). Tirpalas garinamas, kol sutirštėja. Pridedama 50 ml konc. azoto rūgšties ir dar kartą išgarinama. Po to pridedama 100 ml konc. azoto rūgšties, nugarinama iki 80 ml ir po truputį (0,5 gr) pridedama trys gramai kalio chlorato — $KClO_3$. Pridėjus chloratą, 5 minutes pavirinama ir pridedama 100 ml vandens (praskiedžiama). Mangano dioksido nuosėdos nufiltruojamos per Gooch'o arba stiklinį filtrą ir rūpestingai perplaunamos 0,5% azoto rūgšties tirpalu. Perplautos ir sausai išsiurbtos nuosėdos suplaunamos stiklinėn (vandeniu), pridedama 100 ml vandens, 50 ml

praskiestos (1 : 3) sieros rūgšties; iš biuretės pilama šviežiai nutitruoto Mohr'o druskos tirpalo ir maišoma, kol MnO_2 ištirpsta. Po to pripilami 5 ml Mohr'o druskos tirpalo pertekliaus ir titruojama permanganatu. Mohr'o druskos tirpalas pagaminamas ir jo normalingumas nustatomas kaip yra aprašyta, nustatant chromą.

Duomenų apskaičiavimas. Lydinio pasverta a gr. Mohr'o druskos tirpalo pridėta V_1 ml N_1 normalingumo. $KMnO_4$ tirpalo suvartota V_2 ml N_2 normalingumo. Mangano gram-ekvivalentas — $\frac{54,93}{2}$ gr. Mangano kiekis (X) lydinyje apskaičiuojamas nuošimčiais iš lygybės:

$$X = (V_1 . N_1 - V_2 . N_2) . \frac{54,03}{2.1000} . \frac{100}{a} \%.$$

XVIII SKYRIUS

KARBONATŲ IR OKSIDŲ ANALIZĖ

185. Mineralų analizės charakteristika

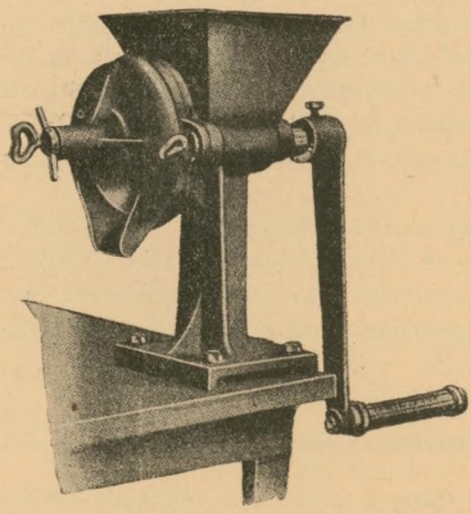
Analizuojamus mineralus sudaro dažniausiai medžiagų mišiniai, todėl jų sudėties (aplamai) negalima išreikšti chemine formule. Aptinkami minerale elementai skiriami į pagrindinius ir į priemaišas arba palydovus. Pagrindinių elementų svorių santykiai dažnai esti artimi mineralus atitinkančių junginių stechiometriniams santykiams. Dėl tos priežasties, nustačius vieno pagrindinio elemento kiekį, kartais galima apytikriai spręsti ir apie kito kiekį. Tik nedaugelis gamtoje randamų mineralų pasižymi grynumu. Tokių mineralų sudėtis niekuo nesiskiria nuo atitinkamų chemiškų individų sudėties.

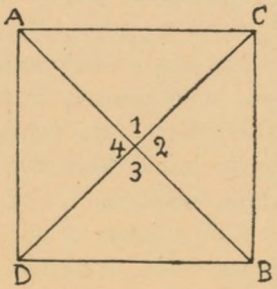
Priemaišų kiekis būna labai nevienodas. Dažniausiai pasitaikančios priemaišos yra charakteringos atskiriems mineralams. Priemaišų sudėtis pareina nuo mineralo kilimo vietos. Priemaišos paprastai būna nevienodai pasiskirsčiusios pačiame minerale, nes mineralas turi įvairaus didumo protarpių. Dėl tos priežasties mineralai yra nehomogeniški.

Analizei tinka tik homogeniška medžiaga, nes tik tokių medžiagų analizė duoda vidutinę sudėtį išreiškiančius duomenis. Nehomogeniškos medžiagos analizė neduoda sutampančių duomenų, nes jos atskirų dalių, t. y. atskirų analizuojamų porcijų sudėtis yra nevienoda. Tatai neleidžia analitikui savo darbo kontroliuoti, ir pati analizė nustoja bet kokios prasmės. Iš to aišku, kad reikiamas analizuoti mineralas turi būti prieš tai padarytas praktiškai homogeniškas.

Mineralai randami įvairių gabalų pavidalu. Turimi gabalai padaromi homogeniška mase, juos smulkiai sutrynus ir miltelius

gerai sumaišius. Jei analizuojamo mineralo kiekis yra didesnis (keli kilogramai), tad reikia paruošti, kaip sakoma, vidutinė praba. Tam tikslui jo gabalai susmulkinami (sudaužomi) į smulkesnius gabalus, kurie paskirstomi vienodo storumo sluoksniu nedidelio kvadrato plote (52 fig.). Paskirstyto mineralo masė padalinama įstrižainėmis AB ir CD. Dviejuose priešinguose trikampiuose esantieji gabaliukai, pav., 1 ir 3 arba 2 ir 4, paimami, sumaišomi ir dar smulkiau sutrinami, o kiti du išmetami. Tuo būdu lieka tik pusė viso kiekio, kuris aprašytu būdu nuolatos smulkinamas ir perskiriamas pusiau, kol lieka apie 50—100 gr medžiagos. Paliktas kiekis sutrinamas į smulkius miltelius ir laikomas inde. Mineralui smulkinti naudojami malūnėliai (52 fig.) arba plieniniai (agatiniai)





52 fig.

grūstuvai. Jei analizei turima ne daugiau kaip 100 gr mineralo, tad jį visą reikia smulkiai sutrinti.

Stambūs mineralo gabalai smulkinami suskaldžius juos plaktuku. Smulkūs gabaliukai sutrinami grūstuvuose — didesni kiekiai plieniniuose, o mažesni agatiniuose. Porceleniniai grūstuvai yra, palyginus, minkšti ir mineralams trinti netinka. Trinamas juose mineralas yra užteršiamas pačiu dylančiu porcelenu.

Daug greičiau mineralas sutrinamas, jei laikas nuo laiko smulkios, pakankamai sutrintos, dalys atskiriamos nuo stambesnių, nepakankamai sutrintų, dalių. Tam tikslui trinamas mineralas per-

sijojamas per tam tikrą metalinį arba šilkinį tinklelį (sietelį). Neturint tinklelio, mineralai trinami nedideliais kiekiais, kol akimis nebegalima aiškiai matyti atskirų jų gabaliukų. Sutrinus mineralą atskirais gabaliukais, visi milteliai rūpestingai sumaišomi.

Nors turimas mineralas ir atrodo smulkus, vis tiek prieš analizę jį reikia sutrinti, nes jame gali būti ir vienas kitas stambesnis gabaliukas. Prieš imant mineralą iš indo ar svėrimo stiklelio (analizei), jis gerai sumaišomas, purtant bonkutę, kad nebūtų sunkesnės jo dalys atsiskyrusios nuo lengvesnių dalių. Kai kurie susmulkinti mineralai adsorbuoja vandens garus, pav., akmeninė druska, silvinas ir kt. Tokius mineralus stengiamasi kiek galima greičiau sutrinti.

Mineralai, kaip ir metalų lydiniai, prieš juos analizuojant, ištirpinami rūgštyse. Netirpstantieji rūgštyse pirma suardomi, sulydžius juos su šarminių metalų karbonatais arba su kuriomis kitomis medžiagomis ir tik po to ištirpinami. Mineralams tirpinti tinka visa tai, kas pasakyta apie lydinių tirpinimą (139 psk.). Ištirpinto mineralo analizė nieku nesiskiria nuo ištirpintų atitinkamų lydinių analizės.

Dėl sudėties ir nuo jos pareinančio vienokio ar kitokio analizavimo būdo, mineralai, kaip ir lydiniai, skirstomi į kelias rūšis: karbonatai, oksidai, silikatai, sulfidai ir kiti. Pilną mineralų analizę galima atlikti tik svorio metodais. Atskiri nustatymai sėkmingai atliekami ir kitais metodais.

186. Karbonatai ir oksidai

Gamtoje randami kalcio, magnio, geležies ir mangano karbonatai dažnai sudaro izomorfinius mišinius. Be šių, labai paplitusių, mineralų, yra žinoma ir daug kitų, rečiau aptinkamų, metalų karbonatų. Beveik visi jie lengvai tirpsta rūgštyse, palikdami, daugiau ar mažiau, netirpių silikatinių padermių, taip vadinamų, netirpių dalių. Netirpios dalys retai kada analizuojamos, bet tenkinamasi tik jų bendro kiekio nustatymu. Norint jas analizuoti, reikėtų elgtis, kaip silikatų analizėje.

Kalcio ir magnio karbonatuose esti paprastai nežymios geležies ir aliuminio oksidų priemaišos, todėl nustatomas tik jų bendras kiekis. Karbonatų analizė nėra sunki jau vien todėl, kad juos nesunku ištirpinti. Karbonatų analizės duomenys dažniausiai išreiškiami oksidų pavidalu, pav., CuO — 50%, CO_2 — 40% ir t. t.

Gamtoje randami metalų oksidai nevisada pavyksta ištirpinti rūgštyse. Jie suardomi, sulydžius juos su šarminių metalų karbonatais, pirosulfatais arba peroksidais, ir tik po to ištirpinami rūgštyse. Tuo būdu į analizuojamą medžiagą, t. y. į jos tirpalą įvedamas didelis pašalinių druskų kiekis. Tai labai pasunkina analizavimą, ypač svorio metodais, nes gaunamos nuosėdos lengvai užsiteršia tirpale esančiomis pašalinėmis druskomis. Tuo atžvilgiu oksidų analizė tampa labai panaši silikatų analizei.

Karbonatų ir oksidų sudėtis

	CaO %	MgO %	CO_2 %	MnO %	Fe_2O_3 % Al_2O_3	FeO %	Fe_2O_3 %	Al_2O_3 %	H_2O %	Netirpios dalys %
Kreida	52,2	2,3	43,2		0,3				0,15	1,8
Kalkakmenis	52,9	1,0	41,0		0,5					1,6
Dolomitas	30,9	20,6	46,9		0,4					0,8
Magnezitas	0,8	46,1	50,1		1,9					1,1
Geležies špatas	0,6	2,2	35,3	9,55		45,6	0,92			5,7
Hematitas		0,2				0,3	99,1			0,4
Magnetitas		0,2		0,3		30,0	69,0			0,5
Boksitas	1,5	0,5					1,5	64,0	30,0	2,5

16 lentelė

187. Dolomitas, kalkakmenis, kreida.

Sudėtis: CaO, MgO ir CO_2. Priemaišos: netirpios dalys, Fe_2O_3+ + Al_2O_3 ir drėgmė.

Netirpios dalys, kalcio, magnio ir geležies (aliuminio) oksidai nustatomi vienoje mineralo dalyje. Mineralas tirpinamas druskos rūgštyje. Neištirpusios dalys nufiltruojamos ir pasveriamos. Filtrate gali būti Fe^{++} oksiduojamas azoto rūgštimi arba vandenilio peroksidu:

$$2FeCl_2 + H_2O_2 + 2HCl = 2FeCl_3 + 2H_2O.$$

Geležis ir aliuminis nusėdinami amoniako tirpalu ir atskiriami, kaip $Fe(OH)_3$ ir $Al(OH)_3$.

Nusėdinimui vartojamas amoniakas visada turi CO_2, kitaip tariant, amonio karbonato — $(NH_4)_2CO_3$. Dėl tos priežasties nusėda kalcio dalis ir patenka prie hidroksidų ($CaCO_3$):

$$CaCl_2 + (NH_4)_2CO_3 = CaCO_3 + 2NH_4Cl.$$

Svarbu tas, kad visas pasigaminęs karbonatas nusėda, nors tirpingumo sandauga $[Ca^{++}].[CO_3^{--}]$ yra palyginus nemaža. Mat, tirpale yra didelė kalcio ionų koncentracija, todėl $[CO_3^{--}]$ turi tapti labai mažas, nes tirpingumo sandauga yra pastovi. Kitaip tariant, praktiškai visi Ca^{--} turi nusėsti $CaCO_3$ pavidalu.

Hidroksidų nuosėdos ištirpinamos ir antrą kartą nusėdinamos. Čia jau mažai kalcio karbonato benusėda, nes kalcio ionų koncentracija yra maža ir pasigaminęs $CaCO_3$ lieka tirpale. Išimtinais atvejais nusėdinama dar ir trečią kartą. Dėl suminėtos priežasties patartina nusėdinti valytu, t. y. bo CO_2 amoniaku.

Kalcis nusėdinamas amonio oksalatu, o magnis—fosfatais hidroksidų filtrate CaC_2O_4 ir $MgNH_4PO_4$ pavidalu. Jei yra daug magnio ir mažai kalcio, tad jie atskiriami alkoholiu, kaip magnezito analizėje (žiūr. 189 psk.).

Anglies dioksidas, drėgmė ir nuostolis kaitinant nustatomi atskirose mineralo dalyse. Anglies dioksidas nustatomas, ištirpinus mineralą druskos rūgštyje ir kalio šarmais arba natrio kalkėmis sugaudžius atsipalaiduojančias CO_2 dujas, kaip yra 133 psk. aprašyta. Drėgmė ir nuostolis kaitinant nustatomi, išdžiovinus arba iškaitinus mineralą, kaip yra 20 ir 21 psk. aprašyta.

Netirpios dalys. 0,5—1 gr smulkiai sutrinto mineralo apipilama uždengtoje stiklinėje 10 ml vandens. Po truputį pridedama 2—4 ml konc. druskos rūgšties ($d = 1{,}12$) ir 30 min pašildoma ant vandens tynės. Jei mineralas turi daug geležies arba aliuminio, tad reikia tirpinti pusiau praskiestoje arba ir koncentruotoje druskos rūgštyje.

Tirpalas praskiedžiamas iki 20 ml, neištirpusios dalys nufiltruojamos per be pelenų filtrą ir perplaunamos karštu vandeniu. Filtras išdžiovinamas, sudeginamas ir visa tai kaitinama iki pastovaus svorio. Nuosėdų svoris išreiškiamas nuošimčiais.

Geležies ir aliuminio oksidai (bendras kiekis). Geležiai suoksiduoti netirpių dalių filtratan pridedami keli lašai H_2O_2 arba HNO_3. Pašildoma iki virimo, kad pasišalintų anglies dioksidas. Į šiltą tirpalą (apie 80 ml) lašinama konc. amoniakas (geriau amoniakas be anglies dioksido), kol, pamaišius tir-

palą, lieka silpnas amoniako kvapas. Reikia vengti didelio amoniako pertekliaus, nes aliuminio hidroksidas žymiai jame tirpsta (žiūr. 36 psk.). Nuosėdos po 5 min nufiltruojamos per be pelenų filtrą ir perplaunamos karštu 1% amonio nitrato tirpalu. Nuosėdas reikia netrukus filtruoti ,nes į amoniakinį tirpalą patekęs oro CO_2 nusėdina kalcį ir dar daugiau užteršia hidroksidus.

Nufiltruotos geležies ir aliuminio hidroksidų nuosėdos būna užterštos kalcio (ir magnio) druskomis, nes esantis amoniake CO_2, tiksliau $(NH_4)_2CO_3$, nusėdina kalcį. Jos valomos antrą kartą nusėdinus. Tam tikslui po piltuvėliu pastatoma kita stiklinė ir į nuosėdas lašinama karšta, pusiau praskiesta druskos rūgštis (apie 1 ml). Hidroksidai ištirpsta. Jei lieka neištirpusio $Al(OH)_3$, tad nekreipiama į tai dėmesio, nes antrą kartą filtruojama per tą patį filtrą.

Filtras gerai perplaunamas karštu druskos rūgštimi parūgštintu vandeniu. Gautame tirpale jau aprašytu būdu antrą kartą nusėdinama geležis ir aliuminis. Nuosėdos nufiltruojamas per tą patį filtrą ir perplaunamos, kaip pirmą kartą. Geležies ir aliuminio hidroksidų nuosėdos išdžiovinamos, sudeginamos tiglyje ir kaitinamos Bunzeno degikliu iki pastovaus svorio. $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ rasti svoriai išreiškiami nuošimčiais. Norint nustatyti geležies ir aliuminio oksidus atskirai elgiamasi, kaip yra silikato analizėje (200 psk.) aprašyta.

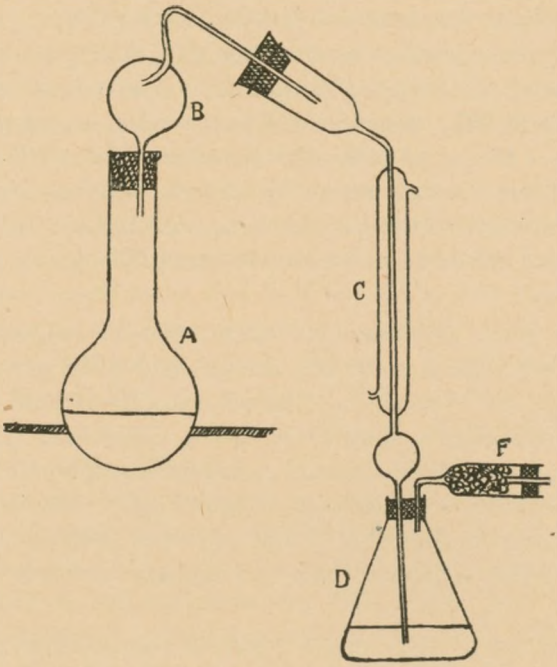
Amoniako valymas. Į 500 ml apvaliu dugnu kolbą įdedama 20—30 gr $Ca(OH)_2$, pripilama 100 ml dest. vandens ir 150 ml konc. amoniako. Kolba užkemšama ir tirpalas sumaišomas:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O.$$

Po 30 min surenkamas 53 fig. pavaizduotas aparatas. Kolboje A yra prask. amoniakas ir $Ca(OH)_2$. Kolba sujungta su deflegmatoriumi B ir pastarasis su šaldytuvu C. Šaldytuvo galas panertas į 100 ml vandens kolboje D. Vamzdelis E pripildytas natrio kalkių, kad CO_2 nepatektų destiliatan (žiūr. 133 psk.). Šildant kolbą A, destiliuojasi amoniako (be CO_2) tirpalas ir patenka priimtuvan D. Perdestiliavus 100—150 ml, kolba D nuimama ir laikoma gerai užkimšta.

Kalcio oksidas. Abu geležies ir aliuminio hidroksidų filtratai sujungiami, parūgštinami druskos rūgštimi ir pagal reikalą praskiedžiami arba nugarinami iki 150 ml. Tirpalas pašildo-

mas ir maišant pripilama po truputį 150 ml karšto 2,5% amonio oksalato tirpalo. Visa tai pašarminama amoniaku ir pastatoma nusistoti. Kitą dieną CaC_2O_4 nuosėdos nufiltruojamos per be pelenų filtrą ir perplaunamos 0,5% amonio oksalato tirpalu. Jei magnio



53 fig.

yra mažai, tad galima jau po 5—6 val filtruoti. Filtras su nuosėdomis išdžiovinamas, atsargiai sudeginamas ir kaitinamas elektros krosnyje ar pučiamuoju degikliu iki pastovaus svorio. Kalcio oksido svoris išreiškiamas nuošimčiais.

P a s t a b a. Kaitinamas kalcio oksalatas skyla, išskirdamas anglies dioksido ir anglies oksido dujų, kurios gali ištėkšti iš tiglio nuosėdas. Dėl tos priežasties pradedama kaitinti labai palengva. Kalcio oksidas labai higroskopinis, todėl patartina sverti uždengtame tiglyje (žiūr. 28 psk.).

M a g n i o o k s i d a s. Kalcio oksalato filtratas, be magnio, turi labai daug amonio druskų, ypač amonio oksalato. Amonio oksalatas didina magnio amonio fosfato tirpingumą ir tuo būdu magnio dalis gali likti tirpale. Jei magnio turima nemažai, tad amo-

nio druskų įtaka tik nežymiai pasireiškia ir į jas galima nekreipti dėmesio. Tais atvejais, kai MgO turima mažiau kaip 1%, reikia pašalinti amonio druskas. Tam tikslui parūgštintas filtratas supilamas lėkštėn ir ant vandens tynės sausai išgarinamas. Vandeniui nugaravus, susidaro lėkštėje kristalų pluta, kuri labai sulėtina garavimą. Kad to nebūtų, patartina, laikas nuo laiko, garinamą tirpalą pamaišyti. Be to, amonio druskos lipa aukštyn ir lenda iš lėkštės kartu su magnio chloridu. Amonio druskoms sulaikyti lėkštėje reikia laikas nuo laiko atsargiai pakaitinti iš tynės kyšančius lėkštės kraštus. To paties pasiekiama, patepus vazelinu lėkštės kraštus (iš vidaus).

Tirpalui išgaravus, lėkštė įstatoma į stovo žiedą traukos spintoje, ir amonio druskos atsargiai iškaitinamos. Kaitinama, vengiant raudonos kaitros, kol pradingsta amonio druskų balti garai. Liekanos ištirpinamos druskos rūgštimi parūgštintame vandenyje. Išsiskyrusi anglis nufiltruojama ir perplaunama karštu vandeniu. Filtrate nustatomas magnis, kaip yra 30 psk. aprašyta.

Jei amonio druskos nešalinamos, tad kalcio oksalato filtratas parūgštinamas druskos rūgštimi ir magnis nusėdinamas tiesiog, kaip yra 30 psk. aprašyta, tačiau, pridėjus fosfatų, pripilama tirpalan daugiau konc. amoniako (5–10% tirpalo tūrio). Magnio oksido kiekis apskaičiuojamas pagal $Mg_2P_2O_7$ nuosėdų svorį.

Anglies dioksidas. Jei mineralas neturi organinių medžiagų ir mažai teturi aliuminio bei geležies oksidų (mažiau kaip 0,5%) ir nedaug netirpių dalių (ne daugiau kaip 2%), tad anglies dioksidu galima laikyti skirtumą tarp nuostolio kaitinant ir drėgmės. Pav., kaitinamas mineralas nustojo 40,2%, drėgmės rasta 0,3%, tad CO_2 bus $40,2 - 0,3 = 39,9\%$. Jei yra daug geležies, tad anglies dioksido kiekio taip apskaičiuoti negalima, nes esantieji dvivalentės geležies junginiai, kaitinami ore, virsta trivalentės geležies junginiais:

$$FeO \longrightarrow Fe_3O_4 \rightleftarrows Fe_2O_3.$$

Prijungtas deguonis sumažina apskaičiuojamo anglies dioksido kiekį, nes sumažina nuostolį kaitinant. Organinės medžiagos, atvirkščiai, padidina apskaičiuojamo anglies dioksido kiekį, nes jos kaitinamos sudega ir padidina nuostolį kaitinant. Jei yra daug netirpių dalių, ypač molio priemaišų, tad pastarosios kaitinamos skyla, išskirdamos konstitucinį vandenį. Nuo to didėja nuostolis kaitinant ir pagal jį apskaičiuojamas anglies dioksido kiekis. Taigi, visais

tais atvejais anglies dioksido kiekio apskaičiuoti negalima ir jį reikia nustatyti tiesogiai, kaip yra 133 psk. aprašyta.

188. Kalcio nustatymas tūrio metodu.

Analizuojamoji medžiaga ištirpinama druskos rūgštyje. Netirpstančių dalių nenufiltravus, geležis ir aliuminis nusėdinama amoniaku, kaip yra aprašyta svorio analizėje (187 psk.). Geležies ir aliuminio hidroksidų filtrate kalcis nusėdinamas oksalatais panašiai, kaip yra aprašyta svorio metode. Nufiltruotos ir perplautos kalcio oksalato nuosėdos ištirpinamos sieros rūgštyje:

$$CaC_2O_4 + H_2SO_4 = CaSO_4 + H_2C_2O_4.$$

Oksalo rūgštis nutitruojama kalio permanganato tirpalu ir kalcio arba kalcio oksido kiekis apskaičiuojamas pagal suvartotą permanganato tirpalo tūrį.

Darbo eiga. Nufiltruotos ir vandeniu gerai perplautos kalcio oksalato nuosėdos suplaunamos vandeniu (pradūrus filtrą) didelėn stiklinėn. Filtras keletą kartų perplaunamas šilta $\frac{N}{1}$ sieros rūgštimi, kad ištirptų nuosėdų likučiai. Po to filtras galutiniai perplaunamas karštu vandeniu. Plovimui vartoti tirpalai (sieros rūgštis ir vanduo) surenkami stiklinėje su nuosėdomis. Į gautą tirpalą su nuosėdomis dar pridedama 15—20 ml pusiau vandeniu praskiestos sieros rūgšties. Tirpalas praskiedžiamas karštu vandeniu iki 150—300 ml ir nutitruojamas $\frac{N}{10}$ kalio permanganato tirpalu, kaip yra 95 psk. aprašyta.

1 ml $\frac{N}{10}$ $KMnO_4$ tirpalo atitinka 0,002004 gr Ca arba 0,002804 gr CaO.

189. Magnezitas

Sudėtis: MgO ir CO_2. Priemaišos: netirpios dalys, Fe_2O_3 + + AI_2O_3, CaO ir drėgmė.

Mineralas ištirpinamas druskos rūgštyje ir atskiriamos netirpios dalys. Geležis ir aliuminis nusėdinami amoniaku. Kalcis ir magnis paverčiami sulfatais, garinant su sieros rūgštimi. Sulfatų mišinys tirpinamas alkoholyje. Magnio sulfatas ištirpsta, o kalcio

sulfatas lieka nuosėdose. Nuosėdos nufiltruojamos ir ištirpinamos druskos rūgštyje. Kalcis nusėdinamas oksalatais. Magnis nusėdinamas (išgarinus alkoholį) fosfatais alkoholiniame magnio sulfato tirpale.

CO_2 ir drėgmė nustatomi atskirose mineralo dalyse, kaip dolomito analizėje (187 psk.).

Aplamai, darbo eiga yra panaši į dolomito analizės darbo eigą. Skirtumas tik tas, kad kalcis atskiriamas nuo magnio ne oksalatais, bet alkoholiu. Atskiriant remiamasi tuo, kad $CaSO_4$ alkoholyje netirpsta, o $MgSO_4$ tirpsta. Etilo alkoholio vietoje patartina vartoti metilo ir etilo alkoholių mišinį (9 : 1), kuris geriau atskiria suminėtas druskas. Aplamai, alkoholis kalcio nuo magnio kiekybiškai neatskiria. Juo naudojamasi tik tam, kad galima būtų sumažinti magnio kiekį.

N e t i r p i o s d a l y s i r $Fe_2O_3 + Al_2O_3$. 1 gr smulkiai sutrinto mineralo po truputį apipilama uždengtoje lėkštėje 75 ml 2 . N druskos rūgšties ir šildoma, kol ištirpsta (20—30 min). Mineralui ištirpus, nustatomos (nufiltruojama) netirpios dalys ir geležies ir aliuminio trioksidai, kaip yra dolomito analizėje 187 psk. aprašyta.

K a l c i o a t s k y r i m a s n u o m a g n i o. Amoniako pertekliui pašalinti geležies ir aliuminio hidroksidų sujungti filtratai nugarinami lėkštėje iki 30—40 ml. Nugarintan tirpalan pridedama 1 ml konc. sieros rūgšties. Išgarinama kiek galima ant vandens tynės ir atsargiai kaitinama ant tinklelio, kad būtų pašalintas sieros rūgšties perteklius (visiškai pašalinti nėra reikalo). Į drėgnas sieros rūgštimi druskas pridedama keli ml vandens ir garinama, kol tirpalas sutirštėja. Lėkštės turinys ataušinamas ir, maišant, po truputį pripilama 50 ml alkoholio. Netrukus (ištirpus $MgSO_4$) nufiltruojama per be pelenų filtrą ir plaunama alkoholiu.

K a l c i o o k s i d a s. Filtras su kalcio sulfato nuosėdomis sudeginamas porceleniniame tiglyje ir kaitinamas, kol anglis sudega. Tiglio turinys ištirpinamas karštoje prask. druskos rūgštyje ir kalcis (CaO) nustatomas tirpale taip, kaip yra 28 psk. aprašyta

M a g n i o o k s i d a s. Alkoholiui pašalinti kalcio sulfato ir oksalato filtratai sujungiami ir nugarinami iki mažo tūrio. Po to tirpalas suplaunamas 200—300 ml matavimo kolbon, pripilama iki žymės vandens ir gerai sumaišoma. Iš matavimo kolbos imama pipete po 50—100 ml tirpalo ir magnis (MgO) nustatomas, kaip yra 30 psk. aprašyta.

190. Vario karbonatas (malachitas)

Sudėtis: CuO, CO_2 ir H_2O. Priemaišos: netirpios dalys, Fe_2O_3 + + Al_2O_3, CaO ir MgO.

Mineralas ištirpinamas druskos rūgštyje ir netirpios dalys nufiltruojamos. Varis (CuS) nusėdinamas sieros vandeniliu rūgščiame tirpale. Geležis kartu su aliuminiu nusėdinama amoniaku $Al(OH)_3$ ir $Fe(OH)_3$ pavidalu.

Kalcis nusėdinamas oksalatais, o magnis fosfatais. Anglies dioksidas ir vanduo nustatomi atskirose mineralo dalyse, kaip yra 133 ir 134 psk. aprašyta.

Varį galima nustatyti elektrolize, ištirpinus mineralą sieros arba azoto rūgštyje, kaip yra 54 ir 55 psk. aprašyta.

Darbo eiga. 0,5—0,6 gr smulkiai sutrinto mineralo ištirpinama HCl ir nustatomos netirpios dalys, kaip dolomito analizėje (187 psk.). Netirpių dalių filtratas praskiedžiamas iki 300 ml, parūgštinamas druskos rūgštimi ir jame varis nusėdinamas sieros vandeniliu, kaip vario ir cinko lydinio analizėje (141 psk.) aprašyta. Sieros vandeniliui ir druskos rūgščiai pašalinti vario sulfido filtratas nugarinamas iki kelių ml. Tirpalas praskiedžiamas iki 50 ml ir jame nustatomi kalcis ir magnis, kaip dolomito analizėje (187 psk.).

191. Švino karbonatas (švino dažai, cerusitas)

Sudėtis: PbO, CO_2, H_2O ir netirpios dalys.

Medžiaga ištirpinama prask. druskos rūgštyje ir nufiltruotos netirpios dalys pasveriamos. Filtrate švinas nusėdinamas sieros rūgštimi. CO_2 ir H_2O nustatomi atskirose mineralo dalyse, kaip yra 133 ir 134 psk. aprašyta.

Darbo eiga. 0,6—0,8 gr medžiagos uždengtoje stiklinėje apipilama 50 ml 2 . N druskos rūgštimi ir šildoma, kol ištirpsta. Tirpalan pridedama 50 ml karšto vandens ir sumaišoma. Karštas tirpalas tuojau filtruojamas per be pelenų filtrą. Nuosėdos perplaunamos karštu vandeniu. Filtras sudeginamas poceleniniame tiglyje ir visa tai kaitinama iki pastovaus svorio.

PbO nustatomas netirpių dalių filtrate (nusėdinamas $PbSO_4$ pavidalu), kaip yra 27 psk. aprašyta.

192. Geležies špatas

Sudėtis: FeO, MnO, ir CO_2. Priemaišos: netirpios dalys, drėgmė, CaO ir MgO. Dalis geležies esti Fe_2O_3 pavidale.

Mineralas paprastai analizuojamas taip, kaip kalcio ir magnio karbonatai. Skirtumas tik toks, kad geležis atskiriama šarminio acetato pavidalu (žiūr. 195 psk.). Šildomas geležies acetato tirpalas hidrolizuojasi:

$$Fe(CH_3 . COO)_3 + 2H_2O = Fe(OH)_2(CH_3COO) + 2CH_3COOH.$$

Manganas nusėdinamas sieros vandeniliu, pašarmintame filtrate. Nufiltruotos MnS nuosėdos ištirpinamos sieros rūgštyje ir pasveriamos kaip $MnSO_4$. Kalcis nusėdinamas oksalatu, o magnis fosfatu. CO_2 ir H_2O nustatomi atskirose mineralo dalyse, kaip yra 133 ir 134 psk. aprašyta.

Netirpios dalys. 0,5—0,7 gr smulkiai sutrintos medžiagos apipilama uždengtoje porceleninėje lėkštėje 5 ml vandens ir, pridėjus 10—12 ml konc. HCl ir 2 ml konc. HNO_3, šildoma, kol mineralas ištirpsta. Mineralui ištirpus, lėkštė nudengiama (reikia neužmiršti nuplauti stiklą) ir beveik sausai išgarinama, kad pasišalintų rūgščių perteklius. Drėgnos liekanos apipilamos 2—3 ml konc. HCl ir keletą minučių pašildoma, kad ištirptų pasigaminęs (hidrolizė) geležies hidroksidas. Tirpalas praskiedžiamas karštu vandeniu iki 50—60 ml ir dar pusvalandį pašildomas. Netirpios dalys nufiltruojamos porceleninėn lėkštėn ir perplaumos karštu druskos rūgštimi parūgštintu vandeniu. Filtras kartu su nuosėdomis išdžiovinamas, sudeginamas ir liekanos kaitinamos iki pastovaus svorio.

Bendras geležies kiekis. Netirpių dalių filtratan pridedama 1—2 gr kalio chlorido ir beveik sausai išgarinama. KCl su $FeCl_3$ sudaro dvigubą druską, kuri, ir nesant palaidos rūgšties, nesihidrolizuoja. Lėkštei ataušus, pripilama keli ml šalto vandens ir konc. natrio acetato tirpalo.

Natrio acetato tirpalas paruošiamas taip: 5 gr natrio acetato ištirpinama mažame vandens kiekyje, pridedama keli lašai acto rūgšties ir 3 — 4 ml 3% H_2O_2 (žiūr. 195 psk.).

Lėkštės turinys išplaunamas šaltu vandeniu didelėn stiklinėn, praskiedžiamas iki 500—600 ml ir, lazdele maišant, pašildomas beveik iki virimo. Po to pridedama keli lašai H_2O_2, kad nepasigamintų aukštesni mangano oksidai.

Išsiskyrusios nuosėdos greitai nufiltruojamos per didelį, retą popierinį filtrą. Jei yra daug nuosėdų, tad filtruojama iš karto per du filtrus. Nuosėdos pradžioje plaunamos verdančiu vandeniu, į kurį įdedama truputį natrio acetato ir H_2O_2. Galutinai perplaunama tik karštu vandeniu. Filtravimas ir plovimas neturi užtrukti daugiau kaip 20 minučių. Filtravimui užsitęsus, geležis ne visai beatsiskiria nuo mangano.

Nufiltruotos nuosėdos tiesiog filtre ištirpinamos kiek galima mažesniame karštos prask. HCl kiekyje. Rūgštis lašinama į nuosėdas tiesiog filtre. Nutekantis tirpalas renkamas stiklinėje. Filtras perplaunamas karštu, keliais HCl lašais parūgštintu, vandeniu. Filtrate geležis nusėdinama amoniaku, kaip dolomito analizėje (187 psk.). FeO kiekis apskaičiuojamas pagal Fe_2O_3 nuosėdų svorį.

Mangano oksidas. $Fe(OH)_2CH_3COO$ ir $Fe(OH)_3$ nuosėdų filtratai sujungiami ir nugarinami iki 200 ml. Jei begarinant išsiskiria šiek tiek rudų $Fe(OH)_3$ nuosėdų, tad jos nufiltruojamos, perplaunamos ir sudeginamos kartu su visomis $Fe(OH)_3$ nuosėdomis.

Į šiltą tirpalą leidžiamas 2—3 min sieros vandenilis ir, nenutraukus H_2S srovės, tirpalas silpnai pašarminamas amoniaku. Nustojus darytis MnS nuosėdoms, tirpalas pašildomas ir, nesulaikius H_2S srovės, pripilama 10 ml 1% $HgCl_2$ tirpalo (palygink Zn nusėdinimą 32 psk.). Po to sieros vandenilis sulaikomas ir tirpalas paliekamas nusistoti. Jei tirpalas tuojau nenusistoja, tad pridedama dar gyvsidabrio dichlorido.

MnS + HgS nuosėdos nufiltruojamos per be pelenų filtrą ir perplaunamos 2,5% NH_4Cl tirpalu, į kurį pridedama truputį amonio sulfido.

Drėgnas filtras drauge su nuosėdomis sudeginamas pastovaus svorio tiglyje ir liekanos atsargiai kaitinamos, kol anglis visiškai sudega. Deginti reikia traukos spintoje, nes atsipalaiduoja nuodingi gyvsidabrio garai. Filtrui sudegus, tiglis ataušinamas ir, įlašinus keletą lašų konc. H_2SO_4, atsargiai kaitinama, kol išgaruoja sieros rūgšties perteklius (žiūr. 23 psk.). Nuosėdos pasveriamos $MnSO_4$ pavidalu. MnO kiekis apskaičiuojamas pagal mangano sulfato svorį.

Kalcio ir magnio oksidai. Sieros vandenilio ir amoniako pertekliui pašalinti MnS filtratas nugarinamas iki 80—100 ml.

Nugarintas tirpalas parūgštinamas konc. HCl ir pašildomas, kad ištirpų išsiskyręs kalcio karbonatas. Šitaip gautame tirpale nustatomi CaO ir MgO, kaip dolomito analizėje (187 psk.).

Dvivalentė geležis. Jei minerale yra organinių medžiagų arba mangano dioksido, tad Fe^{++} kiekį nustatyti neįmanoma. Fe^{++} nustatomas nutitravus permanganatu sieros rūgštyje ištirpintą mineralą. Mangano dioksidas Fe^{++} dalį oksiduoja iki Fe^{+++}. Organinės medžiagos titruojasi (oksidacija) su kalio permanganatu. Tuo būdu MnO_2 duoda minus, o organinės medžiagos plius paklaidą.

Dvivalenčiai geležiai nustatyti 1 gr smulkiai sutrinto mineralo 200 ml kolboje apipilama vandeniu ir virinama, kol vandens garai išstumia iš kolbos orą. Nenustojus virinti, pilama po truputį praskiesta sieros rūgštis, kol mineralas ištirpsta. Kalcio sulfatas nusėda, o $FeSO_4$ lieka tirpale. Kolba užkemšama kamščiu su įstatytų jame lašinamuoju piltuvėliu. Kai ataušta, pilama piltuvėliu šviežiai virintas šaltas vanduo, kol tirpalas prasiskiedžia iki 100—150 ml. Pilant vandenį, reikia žiūrėti, kad kolbon nepatektų oro. Oro deguonis oksiduoja geležį:

$$4Fe^{++} + O_2 + 4H^+ = 4Fe^{+++} + 2H_2O.$$

Titruojama permanganato tirpalu, kaip yra 98 psk. aprašyta.

Iš bendro geležies kiekio atėmus dvivalentės geležies kiekį, gaunamas trivalentės geležies kiekis.

193. Geležies oksidai (hematitas, magnetitas)

Sudėtis: Fe_2O_3, (Fe_3O_4). Priemaišos: Al_2O_3, MnO, CaO, MgO, SiO_2, P_2O_5, (CO_2, As_2O_3, S).

Medžiaga ištirpinama druskos rūgštyje arba suardoma, sulydžius ją su kalio pirosulfatu:

$$3K_2S_2O_7 + Fe_2O_3 = Fe_2(SO_4)_3 + 3K_2SO_4.$$

Netirpi silicio rūgštis nufiltruojama. Geležis, aliuminis ir fosforas filtrate išskiriami acetato metodu (195 psk.). Manganas, kalcis ir magnis nustatomi bazinių acetatų filtrate, kaip geležies špato analizėje (192 psk.).

Bendrai pasvertos $Fe_2O_3 + Al_2O_3 + P_2O_5$ nuosėdos ištirpinamos druskos rūgštyje, ir geležis nutitruojama, kaip yra 194 psk. aprašyta. Fosforas nustatomas atskiroje dalyje molibdato metodu,

kaip yra 172 psk. aprašyta. Aliuminio kiekis apskaičiuojamas iš skirtumo.

CO_2 nustatomas, kaip 133 psk., o As_2O_3 ir S, kaip arseno sulfidų analizėje (214 psk.).

SiO_2 nustatymas rūgštyse tirpstančiuose mineraluose. Apie 1 gr smulkiai sutrintos medžiagos apipilama uždengtoje porceleninėje lėkštėje 10—15 ml konc. HCl ir maišant silpnai šildoma, kol pradingsta tamsiosios dalys. Tirpinimas gali užtrukti keletą valandų. Tirpalas sausai išgarinamas ir visa tai 5 min pašildoma prie 110°. Liekanos sušlapinamos konc. druskos rūgštimi ir po kelių minučių ištirpinamos karštame vandenyje (15–30 ml). Silicio rūgštis nufiltruojama per be pelenų filtrą ir perplaunama karštu vandeniu. Filtras sudeginamas ir liekanos stipriai kaitinamos iki pastovaus svorio (SiO_2). Jei yra daug silicio rūgšties, tad filtras deginamas ir liekanos kaitinamos platininiame tiglyje; silicio oksido kiekis surandamas iš skirtumo, išgarinus pastarąjį fluoro vandeniliu, kaip yra plieno analizėje (172 psk.) aprašyta. Silicio rūgšties filtrate nustatomos kitos sudedamosios mineralo dalys, kaip yra šio psk. pradžioje pažymėta.

SiO_2 nustatymas rūgštyse netirpstančiuose mineraluose. Apie 1 gr smulkiai sutrintos medžiagos sumaišoma platininiame ar kvarciniame tiglyje su 10 gr kalio pirosulfato. Iš pradžių šildoma labai atsargiai. Kai masė susilydo (300°), pašildoma kiek stipriau, bet žiūrima, kad negaruotų daug sieros trioksido (450°). Po 20 min temperatūra pakeliama tiek, kad, nuėmus tiglio dangtelį, garuotų sieros trioksidas. Taip lydoma dar 10 min. Po to atimamas degiklis ir karštas tiglis kraipomas į šonus, kad masė sustingtų prie tiglio sienelių. Ataušęs tiglis dedamas lėkštėn, apipilamas vandeniu, pridedama 2—3 ml konc. sieros rūgšties ir šildoma, kol ištirpsta druskos. Tiglis ir dangtelis išimami iš tirpalo ir nuplaunami vandeniu (lėkštėn). Lėkštės turinys kiek galima išgarinamas ir kaitinamas, kol ima garuoti balti sieros rūgšties garai. Lėkštei ataušus, druskos ištirpinamos karštame vandenyje ir silicio rūgštis nufiltruojama, kaip pirmuoju atveju aprašyta.

Pastaba. Jei analizuojamoje medžiagoje yra daug silicio, tai ji suardoma sulydžius su karbonatais. Tokiu atveju analizuojama kaip silikatas (202 psk.).

194. Geležies nustatymas pagal Cimmermann'o Reinhardt'o metodą

Analizuojamoji medžiaga ištirpinama druskos rūgštyje, ir geležis redukuojama alavo dichloridu:

$$2Fe^{+++} + Sn^{++} = 2Fe^{++} + Sn^{++++}.$$

Alavo dichlorido perteklius pašalinamas (oksiduojamas) gyvsidabrio dichloridu:

$$SnCl_2 + 2HgCl_2 = SnCl_4 + Hg_2Cl_2.$$

Redukuotas tirpalas supilamas į mangano sulfato ir fosforo rūgšties tirpalą ir geležis nutitruojama permanganatu.

Reikalingi tirpalai. Alavo dichlorido tirpalas: 16 gr kristalinio alavo chlorido — $SnCl_2 . 2H_2O$ sutrinama su 60 ml konc. druskos rūgšties ir šildoma, kol ištirpsta; tirpalas praskiedžiamas iki 250 ml; vartoti galima tik skaidrų tirpalą; drumstas tirpalas turi būti paliktas nusistoti ir tik po to jis tinka vartojimui; paruoštas tirpalas esti patvarus tik būdamas izoliuotas nuo deguonies; jis laikomas gerai užkimštame inde; vienam nustatymui jo nedaug tesuvartojama.

Mangano sulfato-fosforo rūgšties tirpalas: 65 gr kristalinio mangano sulfato — $MnSO_4 . 7H_2O$ ištirpinama vandenyje, pridedama 200 ml fosforo rūgšties (lyg. sv. 1,3) ir 130 ml konc. sieros rūgšties ir praskiedžiama iki litro; šis tirpalas yra patvarus.

Medžiagos tirpinimas. 0,5 gr analizuojamos medžiagos pasveriama stiklinėje ir ištirpinama konc. druskos rūgštyje (15—20 ml). Jei medžiagoje yra sulfidų, tad ji pasveriama porceleniniame tiglyje ir tiek kaitinama, kad sulfidai pavirstų oksidais; po to ištirpinama. Tirpinimas užtrunka kartais keletą valandų (šildant). Jei medžiaga druskos rūgštyje nevisai teištirpsta, tad tirpalas praskiedžiamas iki 50 ml ir perfiltruojamas. Neištirpusios dalys perplaunamos vandeniu ir kartu su filtru sudeginamos platiniame tiglyje. Filtrui sudegus, liekanos sulydomos su natric karbonatu ir ištirpinamos druskos rūgštyje, kaip silikato analizėje (202 psk.) aprašyta. Geležis sulydytos masės tirpale nusėdinama amoniaku, kaip yra 35 psk. aprašyta, nustatant geležį. $Fe(OH)_3$ nuosėdos nufiltruojamos, perplaunamos vandeniu, ištirpinamos druskos rūgštyje ir prijungiamos prie pagrindinio tirpalo.

Redukavimas. Paruoštas geležies tirpalas pagal reikalą nugarinamas arba praskiedžiamas iki 100 ml. Sušildžius tirpalą,

atsargiai lašinamas alavo dichlorido tirpalas, kol išnyksta Fe^{++} ruda spalva. Reikia vengti $SnCl_2$ tirpalo pertekliaus, nes vėliau atsiradusios Hg_2Cl_2 nuosėdos šiek tiek reaguoja su permanganatu. Redukuotas tirpalas ataušinamas, pripilama į jį 10 ml 5% $HgCl_2$ tirpalo ir, sukant indą, pusę minutės maišoma. Hg_2Cl_2 nuosėdų turi nedaug tepasidaryti.

Titravimas. Didelėn kolbon arba stiklinėn įpilama 500—700 ml nedestiliuoto vandens ir pridedama 60 ml mangano sulfato-fosforo rūgšties tirpalo. Po to lašinamas permanganato tirpalas, kol nebepradingsta silpnai rausva spalva. Tuo būdu suoksiduojamos vandenyje esančios organinės medžiagos. Į oksiduotą rausvą tirpalą suplaunamas redukuotas geležies tirpalas, ir tirpalų mišinys (Fe^{++}) titruojamas permanganatu, kol nebepradingsta silpnai rausva spalva. Geležies kiekis apskaičiuojamas pagal suvartotą titravimui permanganato tirpalo tūrį.

Pastabos. Šis metodas patogus tuo, kad juo dirbant chloridai nekliudo. Kalio permanganatas oksiduoja druskos rūgštį, atpalaiduodamas chlorą. Jei tirpale yra daug Mn^{++} oksidavimas nevyksta. Dėl to ir pridedama mangano sulfato. Fosforo rūgštis dedama tam, kad spalvotas Fe^{+++} susijungtų į bespalvį kompleksinį joną — $Fe_2(PO_4)_3^{---}$, kuris nemaskuoja permanganato pertekliaus spalvos. Šiuo metodu nustatant geležį, kliudo V, Au, Pt, Mo ir W. Alavo dichloridas redukuoja suminėtų metalų junginius, kurie vėliau titruojasi permanganatu. Redukcija iki galo neina, todėl negalima įvesti pataisos, nors ir būtų žinomi metalų kiekiai. Visų tų metalų druskas reikia atskirti prieš redukuojant.

195. Geležies ir aliuminio (chromo ir titano) atskyrimas acetato metodu

Trivalentė geležis ir aliuminis atskiriami nuo Ni, Co, Zn, Mn, žemės šarminių metalų ir magnio, nusėdinus juos amoniaku. Atskirti gerai pavyksta tik nuo žemės šarminių metalų ir magnio. Jei tirpale yra mangano arba cinko, tad pasigaminusios nuosėdos esti jais užterštos. Tokiu atveju atskirti geriau pavyksta naudojantis acetato metodu. Šis metodas yra paremtas geležies ir aliuminio acetatų hidrolize. Šildomas geležies arba aliuminio acetato tirpalas hidrolizuojasi, ir išsiskiria netirpus bazinis acetatas:

$$Fe(CH_3COO)_3 + 2H_2O = Fe(OH)_2 . CH_3COO + 2CH_3COOH.$$

Dvivalenčių metalų acetatai, kaip stipresnių bazių druskos, tose sąlygose nesihidrolizuoja ir lieka tirpale. Jei tirpale yra fosfatų, tad fosforo rūgštis taip pat patenka į nuosėdas. Acetato metodas įgalina fosforo rūgštį atskirti nuo žemės šarminių metalų ir magnio. Mineralų analizėje dažnai šiuo metodu naudojamasi skiriant geležį nuo mangano ir cinko.

Darbo eiga. Turimi tirpalai esti paprastai rūgštūs nuo druskos rūgšties. Rūgšties pertekliui pašalinti į tirpalą dedama apie 2 gr kalio chlorido ir beveik sausai išgarinama. Kalio chloridas su geležies chloridu sudaro dvigubą druską — K_3FeCl_6, kuri nesihidrolizuoja. Beveik sausos druskos ištirpinamos vandenyje ir, pridėjus 3—4 ml 3% hidroperoksido, oksiduojama dvivalentė geležis. Po to pridedama apie 5 gr ištirpinto natrio acetato ir tirpalas praskiedžiamas iki 500 ml. Vietoje buvusios stiprios rūgšties atsipalaiduoja silpna acto rūgštis:

$$Na \cdot CH_3COO + HCl = NaCl + CH_3COOH.$$

Jei tirpale yra mangano, tad reikia pridėti dar kelis lašus 3% hidroperoksido, nes oro deguonis gali oksiduoti manganą:

$$2Mn^{++} + O_2 + 2H_2O = 2MnO_2 + 4H^+.$$

Mangano dioksidas išsiskiria tirpale kartu su geležies baziniu acetatu. Pridėtas hidroperoksidas redukuoja aukštesnius mangano oksidus ir tuo būdu neleidžia manganui nusėsti:

$$MnO_2 + H_2O_2 + 2CH_3COOH =$$
$$= Mn^{++} + O_2 + 2H_2O + 2CH_3COO^-.$$

Jei tirpale nėra mangano, tad hidroperoksido dėti nebereikia.

Praskiestas tirpalas pašildomas iki virimo ir išsiskyrusios raudonai rudos — geležies arba baltos — aliuminio bazinio asetato nuosėdos tuojau filtruojamos.

Negalima tirpalo virinti, kad nusėdęs gelis nesusmulkėtų ir nevirstų zoliu. Labai svarbu yra greitai nufiltruoti, nes ilgiau pastovėjusios nefiltruotos nuosėdos užsiteršia manganu ir cinku. Filtruojama per retą popierinį filtrą ar ir per kelis filtrus iš karto. Filtruoti galima tik karštą tirpalą, nes vandens disociacijos laipsnis, o su juo ir druskos hidrolizės laipsnis aukštesnėje temperatūroje, yra didesnis. Tirpalui ataušus, dalis nuosėdų gali ištirpti, nes hidrolizės pusiausvyra pasistumia kairėn:

$$Fe^{+++} + 3CH_3COO^- + 2H^+ +$$
$$+ 2OH^- \rightleftarrows Fe(OH)_2CH_3COO + 2CH_3COOH.$$

Nuosėdos plaunamos karštu vandeniu su natrio acetato trupučiu. Jei tirpale yra mangano, tad pridedami keli lašai hidroperoksido. Galutinai perplaunama vien tik karštu vandeniu. Reikia stengtis, kad filtravimas ir perplovimas neužtruktų ilgiau kaip 20 minučių.

Nufiltruotos nuosėdos pačiame filtre ištirpinamos karštoje, prask. druskos rūgštyje. Mat, jos esti užterštos natrio, kalio, o kartais mangano ir cinko druskomis. Rūgšties tirpalas lašinamas į nuosėdas ir surenkamas tuščion lėkštėn arba stiklinėn. Filtras perplaunamas karštu druskos rūgštimi parūgštintu vandeniu. Geležis arba aliuminis tirpale nusėdinama aminiaku, kaip yra 35 arba 36 psk. aprašyta. Bazinių acetatų ir hidroksidų sujungtuose filtratuose galima nustatyti visus dvivalenčius metalus. Jei begarinant filtratą išsiskiria dar šiek tiek hidroksidų, tad juos reikia nufiltruoti ir prijungti prie jau turimų nufiltruotų nuosėdų ir kartu sudeginti.

196. Boksitas

Sudėtis: Al_2O_3, H_2O. Priemaišos: SiO_2, Fe_2O_3, TiO_2, CaO, MgO.

Smulkiai sutrinta medžiaga pakaitinama, kad ji iš dalies suskiltų. Prie silpnai raudonos kaitros kaitintas mineralas žymiai lengviau tirpsta rūgštyse. Pakaitinta medžiaga ištirpinama sieros ir druskos rūgštyse ir atskiriama silicio rūgštis. Vienoje filtrato dalyje nustatomas (nusodinus amoniaku) bendras Al_2O_3, Fe_2O_3 ir TiO_2 kiekis. Kitose filtrato dalyse nustatomi geležis ir titanas. Al_2O_3 paimamas iš skirtumo. Kalcio ir magnio oksidai nustatomi aliuminio, geležies ir titano hidroksidų filtrate, kaip gipso analizėje (222 psk.). Drėgmė ir nuostolis kaitinant nustatomi, kaip yra 20 ir 21 psk. aprašyta.

Darbo eiga. 1,5—2 gr kuo smulkiausiai sutrinto mineralo pasveriama porceleniniame tiglyje. Tiglis įstatomas į kitą didesnį tiglį taip, kad atstumas tarp dugnelių būtų 2—5 mm. Didesnysis tiglis kaitinamas 30 min pilna gero degiklio liepsna. Kai ataušta, tiglio turinys išpilamas lėkštėn ir tiglis išplaunamas prask. (1 : 1) H_2SO_4. Plovimui suvartojama ne daugiau kaip 50 ml rūgšties. Lėkštės turinys garinamas ir vėliau kaitinamas, kol išgaruoja beveik visa sieros rūgštis (ne sausai). Kaitinimas užtrunka apie penkias valandas. Lėkštė ataušinama ir šlapia (nuo sieros rūgšties) medžiaga apipilama konc. druskos rūgštimi ir vėl beveik sausai

išgarinama. Po to ji apipilama 5 ml konc. HCl, pridedama dar 70—100 ml vandens ir 30 min pašildoma. Nuosėdos nufiltruojamos per popierinį filtrą ir perplaunamos karštu vandeniu. Filtratas surenkamas 500 ml matavimo kolboje.

Jei neištirpusių dalių lieka daug, tad tirpinimą ir kaitinimą tenka laikyti nepavykusiu ir viską reikia išmesti. Antrą kartą (kita porcija) kaitinama jau kitokioje temperatūroje ir tirpinama čia aprašytu būdu.

Perplautos nuosėdos kartu su filtru sudeginamos platinininiame tiglyje ir kaitinamos iki pastovaus svorio. Pasvertas SiO_2 būna negrynas, todėl į tiglį pridedama 2—3 lašai konc. H_2SO_4 ir 3—4 ml HF tirpalo. Visa tai išgarinama ir kaitinama iki pastovaus svorio, kaip silicį nustatant pliene (172 psk.). Svorių skirtumas bus SiO_2 kiekis.

Likusieji platinininiame tiglyje oksidai sumaišomi su 5 gr kalio pirosulfato ir mišnys sulydomas:

$$Al_2O_3 + 3K_2S_2O_7 = Al_2(SO_4)_3 + 3K_2SO_4.$$

Pradžioje šildoma atsargiai, vis artinant liepsną. Laikas nuo laiko nudengiamas dangtelis ir stebimas tiglio turinys. Reikia žiūrėti, kad SO_3 daug negaruotų. Visas lydimas atliekamas, kaip geležies oksidų analizėje (193 psk.).

Tigliui ataušus, jo turinys ištirpinamas praskiestoje sieros rūgštyje ir prijungiamas prie H_2SiO_3 filtrato matavimo kolboje. Jei sulydyta masė ne visai ištirpsta, tad liekanos nufiltruojamos, sudeginamos ir pasveriamos (netirpios dalys).

Fe_2O_3, Al_2O_3 ir TiO_2 nustatymas. Tirpalas matavimo kolboje praskiedžiamas iki žymės ir gerai sumaišomas. Paimama pipete 50 ml tirpalo ir nusėdinama amoniaku (du kartus), kaip dolomito analizėje (187 psk.) aprašyta. Nuosėdos kartu su filtru sudeginamos ir kaitinamos iki pastovaus svorio ($Fe_2O_3 + Al_2O_3 + TiO_2$). Hidroksidų sujungtame filtrate CaO ir MgO nustatomi, kaip gipso tirpale (222 psk.).

Titano nustatymas. Į kolorimetrinį cilinderį paimama pipete 50 ml tirpalo (iš matav. kolbos), pridedama 10 ml fosforo rūgšties (lyg. sv. = 1,3), kad ji sujungtų geležį, ir elgiamasi toliau, kaip yra (204 psk.) aprašyta, nustatant titaną silikate.

Geležies nustatymas. Geležis nustatoma 100 ml tirpalo Cimmermann'o Reinhardt'o metodu, kaip yra 194 psk. aprašyta.

197. Chromo nustatymas okside ir chromite

Mineralas oksiduojamas, sulydžius jį su natrio peroksidu:

$$Cr_2O_3 + 3Na_2O_2 = 2Na_2CrO_4 + Na_2O.$$

Chromatas nusėdinamas vienvalenčio gyvsidabrio nitratu:

$$2HgNO_3 + CrO_4^{--} = Hg_2CrO_4 + 2NO_3^-.$$

Kaitinamas gyvsidabrio chromatas suskyla. Gyvsidabriui išgaravus, chromo trioksidas pasveriamas.

Darbo eiga. 0,2 gr kuo smulkiausiai sutrinto mineralo sulydoma geležiniame tiglyje su 3 gr Na_2O_2. Pradžioje reikia labai atsargiai šildyti, kol masė susilydo. Lydoma 15—20 min, dažnai sujudinant tiglį. Ataušęs tiglis įdedamas į stiklinę su 150 ml karšto vandens, pridedama 1 grūdelis $KMnO_4$, kad tiglio geležis neredukuotų chromato ir pavirinama. Po to pridedami keli alkoholio lašai, kad būtų pašalintas (redukuotas) permanganatas. Tirpalas ataušinamas, prisotinamas anglies dioksidu ir filtruojamas (I filtratas). Perplautos nuosėdos sudeginamos lydymui vartotame tiglyje ir antrą kartą sulydomos su 1—2 gr Na_2O_2. Sulydyta masė apdirbama aprašytu būdu ir gautas (II) filtratas prijungiamas prie pirmojo. Sujungti filtratai neutralinami azoto rūgštimi ir užvirinami. Išsiskyrusios $Al(OH)_3$ nuosėdos nufiltruojamos. Filtratas silpnai parūgštinamas azoto rūgštimi ir šildant lašinama $HgNO_3$ tirpalo. Po to užvirinama, kad nuosėdos greičiau nusėstų. Tirpalui ataušus, nuosėdos nufiltruojamos per porceleninį filtravimo tiglį ir perplaunamos prask. $HgNO_3$ tirpalu. Perplautos nuosėdos kaitinamos traukos spintoje kiek galima aukštesnėje temperatūroje iki pastovaus svorio. Jei norima chromatą nutitruoti, tad daroma taip: aliuminio hidroksido filtratas išgarinamas sausai, kad likusi tirpale geležis virstų netirpiu karbonatu; liekanos ištirpinamos nedideliame vandens kiekyje; tirpalas perfiltruojamas, parūgštinamas ir į jį pridedama 1—2 gr ištirpinto kalio jodido; po 15 min išskirtas jodas nutitruojamas, kaip yra 106 psk. aprašyta.

XIX SKYRIUS

SILIKATŲ ANALIZĖ

198. Silikatai

Silikatais paprastai vadinami tokie mineralai taip pat ir technikos produktai, kurių sudėtyje yra nemaža silicio dioksido. Be silicio, silikatuose paprastai būna dar geležies, aliuminio, kalcio, magnio ir šarminių metalų. Yra silikatų, aptinkamų gamtoje, ir taip pat dirbtinų, kuriuose, be suminėtų elementų, pasitaiko mangano, titano, chromo, nikelio, švino, bario, cinko, boro ir dar daug kitų elementų. Be to, kartais silikatų sudėtin įeina vanduo, CO_2 ir SO_3.

Turint galvoje silikatų sudėties įvairumą ir jų sudedamųjų dalių gausumą, suprantama, kad jų analizė kartais būna nepaprastai sudėtinga ir sunki. Pagal analizavimo būdą visi silikatai skirstomi į tirpstančius ir netirpstančius rūgštyse. Rūgštyse tirpstantieji silikatai, veikiami druskos, azoto arba sieros rūgštimi, skyla ir išskiria netirpią silicio rūgštį. Pirmajai grupei priskiriamų silikatų paminėtini, gamtoje randami: natrolitas, skolecitas, volastonitas ir kiti. Tai pačiai grupei priklauso taip pat ir dirbtinis cementas. Aplamai, suminėtos rūgštys tirpina palyginus tik nedaugelį silikatų. Iš netirpstančių rūgštyse gamtoje randamų silikatų paminėtini šie: lauko špatas, granitas, smėlis, molis ir dirbtiniai, kaip stiklas, porcelenas ir farforas.

Ypatingos reikšmės silikatų analizėje turi fluoro vandenilis, nes jis skaldo visus, be išimties, silikatus, išskirdamas silicį lakaus silicio fluorido (SiF_4) ar silicio fluoro vandenilio (H_2SiF_6) pavidalu. Kadangi fluoro vandeniliu skaldant reikia vartoti brangius platininius indus, tai šis būdas silikatams suskaldyti palyginus retai tevartojamas.

Silikatai suskaldomi dažniausiai sulydžius juos su šarminių metalų karbonatais. Fluoro vandenilis vartojamas tik nustatant silicio kiekį. Silikatai analizuojami beveik išimtinai svorio metodais. Kai kurie atskiri nustatymai kartais atliekami ir tūrio arba

17 lentelė

Silikatų sudėtis

	SiO_2 %	Fe_2O_3 %	Al_2O_3 %	CaO %	MgO %	K_2O %	Na_2O %	SO_3 %	B_2O_3 %	P_2O_5 %	MnO %	TiO_2 %	FeO %	BaO %
Volastonitas	51,0	0,3		46,2	pėds.									
Cementas	24,8	1,5	4,6	64,8	1,3	0,2	0,5	0,9						
Smėlis	93,8	2.1	3,4	0,5	0,2									
Molis	66,3	3,6	7,6	8,8	3,2									
Lauko špatas	64,8		20,1	0,3		11,7	2,8							
Paprastas stiklas	73,0			11,5		1,5	14,0							
Jenos stiklas	74,5		8,5	0,8	0,1		7,7		4,6					3,9
Boro stiklas	72,0		5,0				11,0		12,0					
Granitas	68,5	1,1	14,5	2,3	1,4	3,8	3,7			0,3	0,1	0,5	1,8	
Kvarcas	98,9	pėds.	1,0									pėds.		

kolorimetrijos metodais. Daugelis silikatų pasižymi kietumu, tačiau to nepaisant, analizuojamoji medžiaga stengiamasi kuo smulkiausiai sutrinti. Nuo silikato smulkumo pareina jo skaldimo arba ugštyse tirpimo sėkmingumas.

199. Rūgštyse tirpstantieji silikatai. Cementas, volastonitas

Sudėtis: SiO_2, Fe_2O_3, Al_2O_3, CaO, MgO, K_2O ir Na_2O. Priemaišos: CO_2, H_2O ir SO_3.

Analizuojamoji medžiaga veikiama azoto ar druskos rūgštimi:

$$CaSiO_3 + 2HCl = H_2SiO_3 + CaCl_2.$$

Išsiskyrusi silicio rūgštis nufiltruojama. Geležis, aliuminis, kalcis ir magnis nustatomi silicio rūgšties filtrate, kaip dolomito analizėje (187 psk.) aprašyta.

SO_3 nustatomas atskiroje, azoto rūgštyje ištirpintoje, medžiagos dalyje. Tam tikslui pirma atskiriami Si, Fe ir Al, kaip dolomito analizėje. SO_4^{--} parūgštintame hidroksidų filtrate nusėdinamas bario chloridu.

Kalio ir natrio oksidai nustatomi taip pat atskiroje medžiagos dalyje. Platininiame tiglyje pakaitintas ir nuo to iš dalies suskilęs silikatas ekstraguojamas vandeniu, kuriame ištirpsta šarm. metalų hidroksidai (eventualiai chloridai ir sulfatai) ir šiek tiek kalcio hidroksido. Kalcis atskiriamas amonio karbonatu:

$$Ca(OH)_2 + (NH_4)_2CO_3 = CaCO_3 + 2NH_4OH.$$

Filtratas parūgštinamas druskos rūgštimi (event. H_2SO_4), išgarinamas ir, iškaitinus amonio druskas, pasveriamas KCl + NaCl (event. $Na_2SO_4 + K_2SO_4$) kartu. Kalis atskiriamas perchloro rūgštimi chloridų alkoholiniame tirpale:

$$KCl + HClO_4 = KClO_4 + HCl.$$

Alkoholyje $NaClO_4$ tirpsta, o $KClO_4$ netirpsta. Jei šarm. metalai pasverti sulfatų pavidalu, tad SO_4^{--} nusėdinamas bario hidroksidu ($BaSO_4$). Bario hidroksido perteklius nusėdinamas anglies dioksidu:

$$Ba(OH)_2 + CO_2 = BaCO_3 + H_2O.$$

Filtratas parūgštinamas druskos rūgštimi ir jame kalis atskiriamas perchloro rūgštimi. Natrio kiekis apskaičiuojamas iš skirtumo.

Kalį atskirti nuo natrio galima platinato metodu ,kaip yra 201 psk. aprašyta. Vanduo ir anglies dioksidas nustatomi, kaip yra 133 ir 134 psk. aprašyta.

SiO_2 nustatymas. Apie 1 gr smulkiai sutrintos medžiagos apipilama porceleninėje lėkštėje 5 ml vandens ir pridedama 10 ml konc. druskos rūgšties. Jei minerale tėra nedaug geležies ir aliuminio, tad galima ir azoto rūgštyje tirpinti. Visa tai šildoma 15—20 min ant vandens tynės, laikas nuo laiko pajudinant lėkštę. Po to pripilama dar 5 ml konc. druskos rūgšties ir sausai išgarinama. Sausos, dar šiltos, liekanos sušlapinamos 2—3 ml konc. HCl. Po 10 min pripilama 50—70 ml karšto vandens, šildoma 10 min ant vandens tynės ir maišoma stikline lazdele. Nuėmus lėkštę nuo tynės, palaukiama 5–10 min, kol silicio rūgštis nusėda; po to filtruojama per retą filtrą. Nuosėdos keletą kartų perplaunamos šiltu druskos rūgštimi parūgštintu vandeniu ir po to plaunamos karštu vandeniu, kol tik filtratas rodo Cl^- reakciją. Perplautos nuosėdos paliekamos filtre (1). Silicio rūgšties dalis palieka ištirpusio zolio pavidalu. Jai išskirti, filtratas lėkštėje išgarinamas sausai, pridedama 5 ml konc. HCl ir antrą kartą sausai išgarinama. Sausos nuosėdos laikomos 30 min džiovinimo spintoje prie 110^0. Lėkštei ataušus, pridedama 5 ml konc. druskos rūgšties, 50 ml karšto vandens ir maišoma, kol chloridai ištirpsta. Po 2—4 val nufiltruojama per kitą filtrą (2) ir plaunama tokiu pat būdu, kaip ir pirmą kartą.

Silicio rūgštis prikimba prie lėkštės sienelių ir ją nevisuomet vyksta lengvai nuimti. Tai būna dar ir todėl, kad ji yra sunkiai matoma. Todėl patartina, išplovus lėkštę, ją ištrinti gabaliuku be pelenų filtro ir pastarąjį įdėti į filtrą su nuosėdomis (2). Abu filtrai (1) ir (2) su drėgnomis nuosėdomis atsargiai sudeginami porceleniniame tiglyje ir visa tai kaitinama aukštoje temperatūroje iki pastovaus svorio (SiO_2).

Pastaba. Šitaip gautos SiO_2 nuosėdos paprastai būna šiek tiek užterštos Al, Fe ir Ca oksidais. Vadinasi, šitaip gauti silicio dioksido duomenys yra šiek tiek per aukšti. Jei norima turėti tikslesnių duomenų, tad SiO_2 išgarinamas fluoro vandeniliu ir jo kiekis surandamas iš svorių skirtumo. Tam tikslui filtrai su nuosėdomis sudeginami ne porceleniniame, bet platininiame tiglyje. Nuosėdas pasverus, į tiglį pridedama 1 ml vandens, 2 lašai konc. H_2SO_4 bei 3 ml fluoro vandenilio rūgšties ir sausai išgarinama (trauka!). Po to pridedama 1 ml HF ir, dar kartą sausai išgarinus, įdedama keletą amonio karbonato kristaliukų, kad sulfatai lengviau susiardytų, po to kaitinama iki pastovaus svorio. SiO_2 išgaruoja SiF_4 pavidalu. Pasvertų metalų oksidų svorį atėmus iš negryno

SiO_2 svorio, surandamas gryno SiO_2 kiekis. Platininiame tiglyje likusieji oksidai ištirpinami keliuose lašuose konc. HCl ir išplaunami silicio rūgšties filtratan.

$Fe_2O_3 + Al_2O_3$, CaO ir MgO nustatymas. Silicio rūgšties filtratas nugarinamas iki 20—30 ml ir suminėtos medžiagos nustatomos, kaip yra dolomito analizėje (187 psk.) aprašyta. Geležis atskiriama nuo aliuminio, kaip yra 200 psk. aprašyta.

SO_3 nustatymas. 1—2 gr medžiagos ištirpinama lėkštėje, azoto rūgštyje ir, pridėjus druskos rūgšties, sausai išgarinama, kaip nustatant SiO_2. Sausos liekanos šildomos 30 min prie 110°. Po to pridedama 5—7 ml konc. HCl ir visa tai praskiedžiama karštu vandeniu iki 30 ml. Tirpalas 10 min maišomas ir šildomas. Į karštą tirpalą pridedama konc. NH_3 iki šarminės reakcijos (NH_3 kvapas) ir praskiedžiama karštu vandeniu iki 100 ml. Išsiskyrusios H_2SiO_3, $Fe(OH)_3$ ir $Al(OH)_3$ nuosėdos gerai sumaišomos ir po 5 min nufiltruojamos per paprasto popierio retą filtrą. Nuosėdos perplaunamos karštu 1% NH_4NO_3 tirpalu. Jei yra daug nuosėdų, tad patartina iš karto flitruoti per du filtrus. Perplautos nuosėdos išmetamos. Filtratas parūgštinamas druskos rūgštimi, nugarinamas iki 100 ml ir sulfatai jame nustatomi, kaip 25 psk. yra aprašyta. SO_3 kiekis apskaičiuojamas pagal bario sulfato nuosėdų svorį.

Kalio ir natrio nustatymas. 5—10 gr medžiagos platininiame tiglyje kaitinama 30 min pučiamuoju degikliu. Čia galima panaudoti geležinį, nikelinį ir net porceleninį tiglį. Ataušintas tiglis dedamas lėkštėn, apipilamas vandeniu ir visa tai šildoma iki virimo. Nuosėdos tiglyje išpurenamos stikline lazdele, gerai išmaišomos ir tirpalas po kelių minučių nupilamas stiklinėn per filtrą. Ekstragavimas kartojamas keletą kartų, kas kartą imant naują vandenį. Jei cementas turi žymesnį sulfatų kiekį, tad, baigus ekstraguoti, pridedama tirpalan kelis ml $Ba(OH)_2$ tirpalo, kad būtų atskirtas SO_4^{--}:

$$SO_4^{--} + Ba(OH)_2 = BaSO_4 + 2OH^-.$$

Tirpalas, kuriame yra KOH, NaOH, dalis $Ca(OH)_2$, taip pat pridėtas $Ba(OH)_2$ perteklius ir $BaSO_4$ nuosėdos, nugarinamas iki 50 ml ir į jį, karštą, leidžiamas 10—15 min anglies dioksidas:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O;$$
$$Ba(OH)_2 + CO_2 = BaCO_3 + H_2O.$$

Karbonatų nuosėdos nufiltruojamos ir perplaunamos karštu vandeniu. Filtratas parūgštinamas druskos rūgštimi ir sausai išgarinamas. Sausos liekanos apipilamos keliais ml karšto vandens. Likusiems tirpale kalcio pėdsakams nusėdinti pridedama truputį amonio karbonato bei amoniako ir pašildoma. Kalcio karbonato nuosėdos nufiltruojamos ir perplaunamos karštu vandeniu. Filtratas sausai išgarinamas ir amonio druskos atsargiai iškaitinamos, vengiant raudonos kaitros. Liekanos ištirpinamos keliuose ml karšto HCl parūgštinto vandens. Jei yra netirpių nuosėdų, tad nufiltruojama per popierinį flitrą ir perplaunama karštu vandeniu. Filtratas surenkamas pastovaus svorio kvarcinėje ar platininėje lėkštėje arba dideliame porceleniniame tiglyje. Tirpalas sausai išgarinamas ir silpnai pakaitintos nuosėdos pasveriamos, kaip tatai 22 psk. yra aprašyta. Tai yra bendras kalio ir natrio chloridų kiekis.

K a l i o a t s k y r i m a s n u o n a t r i o. Lėkštėje pasverti chloridai ištirpinami mažame vandens kiekyje ir tirpalan pridedama 5—7 ml perchloro rūgšties. Tirpalas garinamas ant vandens tynės, kol pradeda garuoti balti hidroperchlorato garai (ne sausai). Po to ataušinama ir pripilama 15—20 ml 1% $HClO_4$ alkoholinio tirpalo. Išsiskyrusieji kristalai stikline lazdele rūpestingai trinami ir maišomi, kad $NaClO_4$ visiškai ištirptų. Alkoholinis tirpalas nupilamas per pastovaus svorio Gooch'o arba filtravimo tiglį. Likusieji lėkštelėje kristalai dar 3 kartus tokiu pat būdu apipilami 1% $HClO_4$ alkoholiniu tirpalu (po 5—7 ml), suplaunami į filtravimo tiglį ir keletą kartų perplaunami nedideliu minimo tirpalo kiekiu. Sausai išsiurbtas tiglis perplaunamas 2—3 ml gryno alkoholio ir džiovinamas prie 120—130° iki pastovaus svorio. Kalio chlorido ir kalio oksido kiekiai apskaičiuojami pagal $KClO_4$ svorį. Natrio kiekis surandamas iš skirtumo.

200. Geležies atskyrimas nuo aliuminio

Analizės eigoje geležis ir aliuminis paprastai pasveriami kartu trioksidų pavidalu. Iš pasvertų bendro trioksidų kiekio, jei jie nebuvo ypatingai aukštoje temperatūroje kaitinti, galima ekstraguoti geležį. Tatai pavyksta, pakartotinai šildant su konc. druskos rūgštimi tame pačiame tiglyje. Fe_2O_3 lengviau ištirpsta, kai jo yra, palyginus, daugiau, negu aliuminio trioksido. Kadangi Fe_2O_3, kaitintas žemesnėje temperatūroje, tirpsta geriau, tad norint atskirti geležį, trioksidai kaitinami tik paprastu Bunzeno degikliu.

Ištirpusi geležis nutitruojama kalio permanganatu, kaip yra geležies oksidų analizėje aprašyta (194 psk.). Aliuminio kiekis apskaičiuojamas iš skirtumo.

Tasai metodas turi tą trūkumą, kad juo naudojantis negalima trioksidų kaitinti aukštoje temperatūroje. Tuo būdu aliuminiui gaunami (žiūr 36 psk.) per aukšti duomenys.

Jei didesnę trioksidų dalį sudaro aliuminio trioksidas, t. y., jei silikate yra daugiau aliuminio kaip geležies, tad geležies tik dalį tegalima ištirpinti ir todel metodu pasinaudoti nebegalima. Tuo atveju trioksidai kaitinami ir pasveriami platiniame tiglyje. Po to viskas atsargiai sulydoma su penkiomis kalio pirosulfato dalimis, kaip yra geležies oksidų analizėje (193 psk.) aprašyta ir analizuojama svorio arba tūrio metodu.

S v o r i o m e t o d a s. Sulydyta masė ištirpinama 70—100 ml vandens ir į tirpalą pridedama ištirpintos vynuogių rūgšties tris kartus tiek, kiek buvo trioksidų. Keliolika minučių tirpalan leidžiamas sieros vandenilis, kad būtų redukuota geležis:

$$2Fe^{+++} + H_2S = 2Fe^{++} + S + 2H^{+}.$$

Po to pašarminama amoniaku. Vynuogių rūgštis neleidžia išsiskirti aliuminiui, nes pasidaro kompleksnis ionas. Į pašarmintą tirpalą leidžiant sieros vandenilį, nusėda geležies sulfidas — FeS.

Jei trioksiduose būtų mangano ir titano, tad manganas nusėstų (MnS) kartu su FeS, o titanas pasiliktų tirpale prie aliuminio. Vynuogių rūgštis neleidžia išsiskirti aliuminiui ir titanui, nes pasigamina kompleksiniai ionai, pavyzdžiui, $(OH)_2Al.COO.(CHOH)_2COO^{-}$.

Geležies sulfidas netrukus nufiltruojamas ir rūpestingai perplaunamas turinčiu amonio sulfido vandeniu. Iš geležies sulfido nuosėdų reikia kiekybiškai išplauti vynuogių rūgštį. Perplautos geležies sulfido nuosėdos ištirpinamos druskos rūgštyje. Dvivalentė geležis oksiduojama azoto rūgštimi ar hidroperoksidu (H_2O_2) ir nustatoma Fe_2O_3 pavidalu, kaip yra 35 psk. aprašyta.

T ū r i o m e t o d a s. Sulydyta trioksidų ir pirosulfato masė ištirpinama vandenyje ir perpilama 500 ml kolbon. Tirpalan pridedama 20 ml konc. sieros rūgšties ir praskiedžiama iki 200 ml. Kolba statoma ant vandens tynės ir, kai sušyla, leidžiamas sieros vandenilis, kad tuo būdu redukuotųsi geležis ($Fe^{+++} \rightarrow Fe^{++}$).

Išsiskyrusi siera skubiai nufiltruojama. Filtratas surenkamas 500 ml kolbon ir šildant dar porą minučių leidžiamas sieros van-

denilis. Iš verdančio tirpalo išstumiamas sieros vandenilis gryno, be oro, anglies dioksido stipria srove. Iš CO_2 perplovimo indų pirma reikia išstumti orą ir tik tada jį galima leisti tirpalan. CO_2 leidžiamas, kol tik iš kolbos einančios dujos rodo H_2S reakciją (švino popieris). Po to geležis nutitruojama kalio permanganato tirpalu, kaip yra 98 psk. aprašyta.

Jei nutitruotas tirpalas yra skaidrus, tad jis supilamas matavimo kolbon ir vartojamas kolorimetriškam titano nustatymui.

Geležies ir aliuminio atskyrimas šarmais. Tuo metodu galima naudotis tada, kai analizuojamoje medžiagoje nėra mangano ir titano. Metodas nepasižymi tikslumu, bet eiliniame nustatyme duoda pakankamai gerus duomenis.

Nufiltruoti ir perplauti geležies ir aliuminio hidroksidai tiesiog filtre ištirpinami pusiau prask. šiltoje druskos rūgštyje. 10—20 ml rūgšties kelis kartus perpilama per filtrą, kol nuosėdos visiškai ištirpsta. Filtras perplaunamas pradžioje karšta 2N druskos rūgštimi ir vėliau karštu vandeniu. Filtras paliekamas ir vėliau sunaudojamas aliuminio hidroksidui nufiltruoti.

Geležies ir aliuminio chloridų tirpalas surenkamas lėkštėje, nugarinamas iki 30 ml, stipriai pašarminamas natrio arba kalio konc. šarmais ir pašildomas iki virimo:

$$FeCl_3 + 3NaOH = Fe(OH)_3 + 3NaCl;$$

$$AlCl_3 + 6NaOH = Al(ONa)_3 + 3NaCl + 3H_2O.$$

Geležies hidroksidas nusėda, o natrio aliuminatas lieka tirpale. Tirpalas praskiedžiamas iki 100 ml. Geležies hidroksido nuosėdos nufiltruojamos per popierinį filtrą ir perplaunamos karštu 1% amonio nitrato tirpalu. Filtratas parūgštinamas azoto rūgštimi, nugarinamas iki 50 ml ir aliuminis jame nustatomas, kaip yra 36 psk. aprašyta.

Geležies hidroksido nuosėdų sudeginti ir pasverti negalima, nes jose esti daug adsorbuotų šarmų. Jos ištirpinamos filtre, pusiau praskiestoje druskos rūgštyje, kaip aukščiau aprašyta. Gautame tirpale geležis nustatoma, kaip 35 psk. aprašyta.

201. Kalio (amonio) atskyrimas nuo natrio platinato metodu

Metodas remiasi tuo, kad K_2PtCl_6 alkoholyje netirpsta, o atitinkama natrio druska tirpsta. Pasvertų kalio ir natrio chloridų

tirpalas veikiamas chloro platinos rūgštimi (dihidro platinos heksa chloridas):

$$2KCl + H_2PtCl_6 = K_2PtCl_6 + 2HCl;$$

$$2NaCl + H_2PtCl_6 + 6H_2O = Na_2PtCl_6 . 6H_2O + 2HCl.$$

Natrio chloridas alkoholyje netirpsta, todėl jį taip pat reikia paversti platinatu. Kalio kiekiui apskaičiuoti naudojamasi empiriniu faktoriu, nes nuosėdų sudėtis nevisiškai atitinka joms skiriamą formulę. Greta normalaus platinato, tur būt, pasigamina šiek tiek $KH . PtCl_5 . OH$ junginio.

Amonis su chloro platinatu gamina taip pat netirpų alkoholyje atitinkamą junginį — $(NH_4)_2PtCl_6$. Tuo būdu amonis kliudo kaliui nustatyti, nes patenka prie kalio. Antrą vertus, jei tirpale nėra kalio, tad tuo metodu taip pat galima nustatyti ir amonio kiekį. Amonio nustatymo darbo eiga yra tokia pat, kaip kalio; skirtumas tik toksai, kad $(NH_4)_2PtCl_6$ džiovinamas prie 130°. Kaitinamas amonio chloro platinatas visiškai susiardo ir lieka tik smulki platina. Turint tatai galvoje, nufiltruotą $(NH_4)_2PtCl_6$ galima kaitinti aukštoje temperatūroje ir pagal pasvertą platinos kiekį apskaičiuoti amonio arba amoniako kiekį. Čia reikia naudotis taip pat empiriniais faktoriais, nes ir amonio druskos sudėtis nevisiškai atitinka jai skiriamą formulę.

Darbo eiga. Į kalio ir natrio chloridų tirpalą lėkštėje pridedama 10% H_2PtCl_6 tirpalo mažas perteklius (0,3—0,6 ml) H_2PtCl_6 tirpalo reikiamam kiekiui apskaičiuoti prileidžiama, kad turimi choridai yra vien tik natrio chloridas. Tirpalas ant vandens tynės išgarinamas beveik sausai, kiek galima, žemesnėje temperatūroje. Po to ataušinama, pripilama 5—8 ml bevandenio alkoholio ir maišoma, kad natrio druska ištirptų. Čia geriau tinka metilo, negu etilo, alkoholis. Alkoholis nupilamas per sušlapintą alkoholiu filtravimo tiglį. Ekstragavimas kartojamas, kol alkoholis tampa visiškai bespalvis. Likusieji lėkštėje geltoni kristalai suplaunami alkoholiu į filtrą ir išdžiovinami prie 160° iki pastovaus svorio. Empirinis faktorius kalio chloridui yra 0,30564, o kaliui — 0,16028.

Pastaba. Reikia neužmiršti, kad platinos preparatai yra labai brangūs. Visos platinos junginių liekanos surenkamos ir iš jų regeneruojama platina.

202. Rūgštyse netirpstantieji silikatai. Granitas, molis, stiklas

Sudėtis:

SiO_2, Fe_2O_3, Al_2O_3, CaO, MgO, K_2O ir Na_2O (H_2O, CO_2).

Silikatas suardomas, sulydžius jį su šarminių metalų karbonatais:

$$CaSiO_3 + Na_2CO_3 = Na_2SiO_3 + CaO + CO_2.$$

Sulydyta masė ištirpinama rūgštyse:

$$Na_2SiO_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2SiO_3;$$

$$Fe_2O_3 + 6HCl = 2FeCl_3 + 3H_2O.$$

Tirpale nusėdinami SiO_2, $Fe_2O_3 + Al_2O_3$, CaO ir MgO, kaip tirpstančio silikato analizėje (199 psk.) aprašyta.

Kalio ir natrio kiekiui nustatyti skirta medžiaga suardoma, pakaitinus ją su kalcio karbonato ir amonio chlorido mišiniu:

$$Na_2SiO_3 + CaCO_3 = Na_2CO_3 + CaSiO_3.$$

Sukepusi masė ekstraguojama vandeniu, kuriame ištirpsta visos kalio, natrio ir dalis kalcio druskų. Tirpale nustatomi K_2O ir Na_2O, kaip tirpstančio silikato analizėje (199 psk.) aprašyta.

Vandens ir anglies dioksido kiekiai nustatomi, kaip yra 133 ir 134 psk. aprašyta.

Darbo eiga. Apie 1 gr kuo smulkiausiai sutrintos medžiagos sumaišoma platiniame tiglyje su 4—6 gr smulkaus natrio-kalio karbonato. Natrio-kalio karbonatas pagaminamas, sumaišius vienodus natrio ir kalio bevandenių karbonatų kiekius.

Galima imti ir vien tik kalio arba natrio karbonatą. Karbonatų mišinys lengviau suardo silikatą, nes jis lydosi prie žemesnės temperatūros, kaip vienas kuris karbonatas. Kadangi darbo eigoje kalio druskos sunkiau išsiplauna iš nuosėdų, kaip natrio, tad tiksliuose nustatymuose silikatai dažniau lydomi vien su natrio karbonatu. Eiliniuose darbuose beveik visada naudojamasi karbonatų mišiniu.

Maišoma platinine viela ar plona stikline lazdele, kuri po to šepetuku nušluostoma į tiglį. Mišinys dar apipilamas nestoru karbonatų sluoksniu. Tiglis uždengiamas platininiu dangteliu ir įstatomas į farforinį trikampį. Iš pradžių šildoma silpnai (10 min), vėliau 20—30 min kaitinama pilna degiklio liepsna (nerūkstančia). Po to dar kaitinama pučiamuoju degikliu, kol masė ramiai susi-

lydo ir tampa beveik permatoma. Iš viso lydymas užtrunka apie 1—1,5 valandos. Pabaigus lydymą dar pakaitinami tiglio šonai, kad prie sienelių sustingusi masė taip pat susilydytų.

Tigliui ataušus, jis dedamas kartu su dangteliu 200 ml lėkštėn arba 100 ml stiklinėn, apipilamas karštu vandeniu (50 ml) ir visa tai šildoma ant vandens tynės. Laikas nuo laiko stikline lazdele maišomos ir atsargiai išstumiamos iš tiglio suminkštėjusios, sulydytos masės dalys. Nugaravęs iš lėkštės vanduo papildomas. Po valandos lėkštė uždengiama ir po truputį dedama konc. druskos rūgšties, kol nustoja atsipalaiduoti CO_2 ir tirpalo reakcija tampa stipriai rūgšti. Tiglis ir dangtelis išimami iš tirpalo ir nuplaunami karštu vandeniu lėkštėn. Jei lėkštėje lieka smulkūs, kieti, lazdele jaučiami ir druskos rūgšties pertekliuje netirpstantieji gabaliukai, tatai reiškia, kad mineralas nesusiardė. Tokiu atveju darbą tenka pradėti iš naujo.

Uždengta lėkštė pašildoma 15 min ant vandens tynės, nudengiama ir stiklas nuplaunamas (lėkštėn). Lėkštėje esančiame tirpale nustatomas SiO_2 (du kartus išgarinus ir atskirai nufiltravus), $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ (taip pat du kartu), CaO ir MgO, kaip tirpstančio silikato analizėje (199 psk.) aprašyta. Nustatant magnį, patartina pašalinti amonio druskas.

Kalio ir natrio nustatymas. 0,5—0,7 gr kuo smulkiausiai sutrintos medžiagos rūpestingai sumaišoma platininiame tiglyje su 0,7 gr sutrinto amonio chlorido ir 5—6 gr smulkaus kalcio karbonato. Mišinio viršus apipilamas nestoru $CaCO_3$ sluoksniu. Vietoje platininio tiglio galima naudotis nikeliniu arba geležiniu tigliu.

Uždengtas tiglis atsargiai maža liepsna šildomas taip, kad iš tiglio nekiltų balti amonio chlorido dūmai, tačiau kad būtų jaučiamas amoniako kvapas. Pradingus NH_3 kvapui (po 15—20 min), kaitinama apie 1 val pilna degiklio liepna (nerūkstančia). Mišinys nesusilydo, bet tik sukepa. Ataušintas tiglis apipilamas lėkštėje ar stiklinėje karštu vandeniu ir šildomas ant vandens tynės. Išmirkusi masė laikas nuo laiko stikline lazdele atsargiai išstumiama iš tiglio. Nugaravęs vanduo papildomas. Kai visa medžiaga tiglyje suminkštėja arba išmirksta (2—3 val), tad tiglis ir dangtelis išimami ir nuplaunami lėkštėn. Didesni medžiagos gabaliukai šildant suspaudžiami ir sutrinami lazdele. Neištirpusios dalys nufiltruojamos ir rūpestingai perplaunamos karštu vandeniu. Filtratas su-

koncentruojamas, pridedama į jį truputį amonio karbonato tirpalo ir visa tai pusvalandį pašildoma. Nusėdusios kalcio karbonato nuosėdos nufiltruojamos ir perplaunamos karštu vandeniu. Filtratas lėkštėje išgarinamas sausai, ir, atsargiai pakaitinus, išvaromos amonio druskos. Liekanos apipilamos kelias ml karšto vandens; po to nuolatos šildant, įpilama truputį amonio oksalato tirpalo ir pašarminama amoniaku. Išsiskyrusios kalcio oksalato nuosėdos nufiltruojamos. Filtras perplaunamas vandeniu. Filtratas surenkamas lėkštėn, sausai išgarinamas ir iš liekanų, atsargiai pakaitinus, vėl išvaromos (suardomos) amonio druskos. Liekanos apipilamos keliais ml karšto vandens, visa tai pašildoma ir perfiltruojama pasverton kvarcinėn arba platininėn lėkštėn. Galima naudotis ir dideliu porceleniniu tigliu. Filtratan pridedami keli druskos rūgšties lašai ir sausai išgarinama. Liekanos šildomos, kaitinamos ir pasveriamos, kaip yra 22 psk. aprašyta, nustatant šarminių metalų chloridus. Tuo būdu nustatomas bendras chloridų (KCl + NaCl) kiekis. Kalis nuo natrio atskiriamas perchloro rūgštimi arba platinato metodu, kaip yra 199 ir 201 psk. aprašyta.

203. Specialūs stiklai

Švino stiklas. Optiški stiklai ir krištolas savo sudėtyje turi švino. Jie analizuojami panašiai į paprastą siliktą (žiūr. 202 psk.). Skirtumas yra tik toksai, kad, lydant juos su karbonatais, reikia pridėti 0,1—0,2 gr kalio nitrato. Kalio nitratas, kaip oksiduotojas, neleidžia švinui redukuotis iki metalo. Tatai svarbu, nes palaidi metalai gadina platininį tiglį. Be to, sulydyta masė tirpinama azoto, bet ne druskos rūgštyje. Tatai daroma todėl, kad mažai tirpus švino chloridas nepatektų į silicio rūgšties nuosėdas. Nufiltruota silicio rūgštis rūpestingai perplaunama karštu vandeniu, nes švino junginiai negreit išsiplauna. Silicio rūgšties filtratas parūgštinamas druskos rūgštimi ir beveik sausai išgarinamas; po to liekanos ištirpinamos druskos rūgštimi parūgštintame vandenyje ir švinas nusėdinamas sieros vandeniliu (169 psk.). PbS nuosėdos nufiltruojamos, perplaunamos HCl parūgštintu ir H_2S prisotintu vandeniu, ištirpinamos azoto rūgštyje ir tirpale švinas nustatomas, kaip yra 27 psk. aprašyta. Sieros vandeniliui pašalinti švino sulfido filtratas garinamas. Geležis oksiduojama azoto rūgštimi arba H_2O_2 ($Fe^{++} \rightarrow Fe^{+++}$) ir toliau analizuojama kaip paprastas silikatas (199 ir 202 psk.). Kalis ir natris nustatomi, kaip yra 202

psk. aprašyta, tik vietoje platininio tiglio vartojamas geležinis arba nikelinis tiglis.

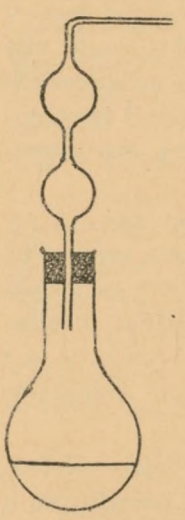
Boro stiklas. „Jenos" ir „Pyrex" stiklai turi savo sudėtyje boro ir dažnai cinko ir bario. Lydant šiuos silikatus su karbonatais, pastarųjų imama 20% daugiau kaip paprastame silikate (202 psk.). Sulydyta masė ištirpinama druskos rūgštyje ir tirpalas sausai išgarinamas. Boro rūgštis pašalinama, keletą kartų pridėjus truputį konc. druskos rūgšties ir 10—20 ml metilo alkoholio; po to visa sausai garinama, kol viršum lėkštės laikoma liepsna nebenusidažo žalsvai (boro reakcija). Čia pasigamina lakus $(CH_3O)_3B$ junginys. Silicio rūgštis atskiriama, pašalinus boro rūgštį, kaip paprastame silikate (202 psk.).

Silicio rūgšties filtratas silpnai pašarminamas amoniaku ir parūgštinamas acto rūgštimi. Cinkas nusėdinamas sieros vandeniliu, kaip yra 47 psk. aprašyta. Sieros vandeniliui pašalinti garinamas cinko sulfido filtratas. Geležis oksiduojama azoto rūgštimi, ir toliau analizuojama, kaip paprastas silikatas (202 psk.). Jei yra bario, tad jis nusėdinamas sieros rūgštimi geležies ir aliuminio hidroksidų filtrate (26 psk.).

Boro rūgšties nustatymas. Boro rūgštis—H_3BO_3 yra silpnesnė rūgštis negu metiloranžas. Todėl metiloranžas jau ir nuo trupučio natrio šarmų nusidažo geltona spalva, net ir esant palaidos boro rūgšties. Boro rūgštis fenolftaleiną veikia, kaip silpna rūgštis. Indikatorius pakeičia spalvą anksčiau, negu visa rūgštis būna suneutralinta. Dėl suminėtų priežasčių negalima boro rūgšties nutitruoti. Boro rūgšties tirpalan pridėjus daug manito ar glicerino, pasigamina kompleksiniai junginiai, kurie yra stiprios rūgštys. Šitaip gautos boro-glicerino arba boro-manito kompleksinės rūgštys titruojamos šarmais, kaip vienekvivalentinės rūgštys fenolftaleino atžvilgiu. Boro rūgščiai nustatyti kliudo visos kitos rūgštys ir CO_2.

Darbo eiga. 0,3—0,5 gr smulkiai sutrinto stiklo sulydoma platininiame tiglyje su 4—5 dalimis natrio karbonato. Sulydyta masė ištirpinama kiek galima mažesniame vandens ir druskos rūgšties kiekyje (100 — 150 ml). Tirpalas supilamas 250 ml apvaliu dugnu kolbon, pašildomas arti virimo ir toje temperatūroje dedama mažomis porcijomis kalcio karbonato miltelių, kad būtų suneutralintas druskos rūgšties perteklius. Kai nustoja atsipalaiduoti CO_2, tai dar turi likti nedidelis kalcio karbonato perteklius.

Kolba užkemšama kamščių, į kurį įstatomas storas 60 cm ilgio stiklo vamzdis (apverstas šaldytuvas); po to virinama 10 min, kad visiškai pasišalintų CO_2. Karštas mišinys nufiltruojamas ir perplaunamas karštu vandeniu. Filtratan pridedama truputis (ant peilio galo) kalcio karbonato ir supilama 700 ml apvaliu dugnu kolbon. Kolba užkemšama kamščiu, į kurį įstatomas storo stiklo vamzdis su vienu ar dviem rutuliais. Pašildoma iki 80°, ir vandens siurbliu išsiurbiamas oras (54 fig.). Skystis užverda ir tuo būdu iš jo kiekybiškai pašalinimas anglies dioksidas. Po 5—10 min kolba tiek ataušta, kad skystis nustoja virti. Kolbai ataušus iki kambario temperatūros, tirpalas titruojamas $\frac{N}{10}$ natrio hidroksido tirpalu. Tam tikslui kolbon įlašinama 4—5 ml fenolftaleino tirpalo ir iš biuretės pilami titruoti šarmai, kol tirpalas nusidažo raudonai. Po to pridedama kolbon 1 gr manito ir suplakama. Spalvai išnykus, vėl lašinamas hidroksido tirpalas, kol atsiranda raudona spalva. Dar pridedama 1 gr manito ir, išnykus spalvai, vėl titruojama, kol atsiranda spalva ir t. t. Pridėjus manito titravimas tęsiamas, kol pasirodžiusi raudona spalva nebepradingsta. Boro trioksido kiekis (B_2O_3) apskaičiuojamas pagal suvartotą natrio šarmų tirpalo kiekį. Šiame titravime boro rūgštis yra vienekvivalentinė.



54 fig.

204. Silikatai su titano, mangano ir fosforo junginiais

Silikatas suardomas, sulydžius jį su šarminių metalų karbonatais. Silicio rūgštis atskiriama kaip paprastame silikate (202 psk.). Geležis, aliuminis, titanas ir fosforo rūgštis atskiriami silicio rūgšties filtrate acetato metodu, kaip yra 195 psk. aprašyta. Manganas, kalcis ir magnis lieka filtrate, ir jie nustatomi, kaip geležies špato analizėje (192 psk.) aprašyta. Acetato metodu gautos nuosėdos ištirpinamos druskos rūgštyje ir vėl nusėdinamos amoniaku, kad tuo būdu būtų atskirtos adsorbuotos druskos (192 psk.).

Amoniaku nusėdintos nuosėdos filtruojamos per tą patį filtrą. Nuosėdos sudeginamos, kaitinamos ir pasveriamos platininiame tiglyje. Šitaip nustatomas $Fe_2O_3 + Al_2O_3 + TiO_2 + P_2O_5$ bendras kiekis. Jei yra daug fosforo, tad platininio tiglio vartoti negalima, nes jis genda.

Pasvertos nuosėdos sulydomos su kalio pirosulfatu, kaip yra 193 psk. aprašyta. Sulydyta masė ištirpinama ir geležis nutitruojama kalio permanganatu, kaip yra 200 psk. aprašyta. Tame pat tirpale titanas nustatomas kolorimetriškai (žiūr. 205 psk.).

Fosforas nustatomas atskiroje silikato dalyje, kuri sulydoma su natrio karbonatu ir ištirpinama azoto rūgštyje. Atskyrus silicio rūgštį, fosforas nustatomas molibdato metodu (173 psk.). Aliuminis apskaičiuojamas iš skirtumo. Kalis ir natris nustatomi kaip paprastame silikate (202 psk.).

205. Kolorimetrinis titano nustatymas

Jei silikate yra titano, tad jis visuomet darbo eigoje patenka prie geležies trioksido kaip TiO_2. Sulydžius trioksidą su kalio pirosulfatu, titanas kartu su geležimi pereina tirpalan kaip sulfatas— $Ti(SO_4)_2$. Geležis nutitruojama permanganatu (200 psk.) ir gautame tirpale titanas nustatomas vandenilio peroksidu. Titano druskų tirpalai (nesant HF) su vandenilio peroksidu gamina geltonos spalvos titano peroksidą. Fluoridai kliudo nustatymui, nes suardo spalvotą titano peroksidą.

Štardartinis tirpalas. Kalio titano fluoridas — — $K_2TiF_6 . H_2O$ perkristalinamas karštame vandenyje ir išdžiovinamas prie 150°. Platininėje lėkštėje pasveriama 1,5 gr išdžiovintos druskos ir garinama su konc. sieros rūgštimi, kad būtų pašalintas fluoro vandenilis. Tatai labai svarbu, nes HF nuspalvina titano peroksidą. Pirmą kartą išgarinama su 10, antrą su 5 ml konc. rūgšties tiek, kad druskos kristalai dar liktų šlapi nuo sieros rūgšties. Likusi lėkštėje druska ištirpinama 5% sieros rūgštyje, ir tirpalas ta pačia rūgštimi praskiedžiamas matavimo kolboje iki 500 ml. 1 ml tirpalo turi 1 mg TiO_2. Kontrolei galima paimti 50 ml tirpalo ir, nusėdinus titaną amoniaku, kaip $Ti(OH)_4$, nufiltruoti, kaitinti ir pasverti (TiO_2), kaip yra 35 psk. aprašyta.

Darbo eiga. Tirpalas, kuriame geležis yra nutitruota kalio permaganatu, nugarinamas iki 70 ml ir supilamas į kolorime-

trinį cilinderį. Į tirpalą pridedama 10 ml fosforo rūgšties (lyg. sv. 1,3) ir 2 ml 3% hidro peroksido tirpalo. Po to praskiedžiama iki 100 ml ir sumaišoma. Į antrą cilinder. įpilama 50 ml 5% sieros rūgšties, 10 ml fosforo rūgšties, 2 ml 3% H_2O_2 tirpalo ir iš biuretės pilama štandarto (maišant), kol gaunasi intensyvesnė spalva, negu tiriamo tirpalo. Po to praskiedžiama 5% sieros rūgštimi iki 100 ml ir sumaišoma. Gautieji tirpalai lyginami.

Pastabos. Fosforo rūgštis dedama, kad spalvotas Fe^{+++} sudarytų bespalvį kompleksą — $Fe_2(PO_4)_3^{---}$. Jei nėra geležies, tad fosforo rūgšties dėti nereikia. H_2O_2 tirpalas yra nepatvarus, todėl jo koncentracija, nutitravus kalio permanganatu, patikrinama kas dvi savaitės (žiūr. 96 psk.).

Norint nustatyti silikate vien tik titaną, elgiamasi taip: 1 gr tiriamo silikato geležiniame tiglyje rūpestingai sumaišoma su 8 gr natrio peroksido ir sulydoma; sulydyta masė tirpinama 200 ml vandens, atsargiai pridedama 15 ml sieros rūgšties (lyg. sv. = 1,4) ir 6 ml 50% fosforo rūgšties; tirpalas praskiedžiamas 250 ml matavimo kolboje iki žymės ir lyginamas su štandartiniu tirpalu; į štandartinį tirpalą reikia pridėti tiek pat fosforo rūgšties, kiek jos yra tiriamajame tirpale.

206. Nikelio, mangano ir chromo silikatai

Garnieritas—$(Mg, Ni)SiO_3$. Rodonitas—$(Mn, Ca, Fe)_2(SiO_3)_2$. Granatas — $(Mg, Fe, Ca, Mn)_3(Al, Fe, Cr)_2(SiO_4)_3$.

Jie suardomi, sulydžius mineralą su natrio karbonatu, kaip paprastą silikatą (202 psk.). Garnierito imama 0,3—0,4 gr, rodonito 0,5—0,6 gr, o granato apie 1 gr. Silicio rūgštis atskiriama, kaip paprastame silikate. Aliuminis, geležis ir chromas atskiriami acetato metodu, kaip geležies špato analizėje (192 ir 195 psk.). Tuo būdu nustatomas bendras trioksidų kiekis. Atskirose silikato dalyse, sulydžius (193 psk.) ir ištirpinus pasvertus trioksidus, nustatoma geležis pagal Cimmermann'o metodą (194 psk.), o chromas — persulfato metodu (177 psk.). Aliuminis paimamas iš skirtumo.

Manganas arba nikelis nusėdinami sieros vandeniliu geležies, aliuminio ir chromo bazinių acetatų filtrate (192 psk.). MnS paverčiamas sulfatu, kaip 46 psk., o NiS ištirpinamas druskos rūgštyje ir nusėdinamas dimetiliu glioksimu, kaip yra 34 psk. aprašyta. Kalcis ir magnis nikelio arba mangano sulfidų filtrate nustatomas kaip dolomite (187 psk.).

XX SKYRIUS

SULFIDŲ ANALIZĖ

207. Sulfidai

Gamtoje randami beveik visų sunkiųjų metalų sulfidai. Jie sunkiai tirpsta rūgštyse. Dėl tos priežasties analizuojamą medžiagą reikia kiek galima smulkiau sutrinti. Sulfidams tirpinti vartojamos konc. rūgštys arba rūgščių mišiniai.

Ypatingo atsargumo reikalauja sieros nustatymas, nes sulfidinę sierą pirma reikia paversti sulfatu ir tik po to ją galima nustatyti. Tirpinimo metu visuomet gresia pavojus, kad dalis sieros atsipa-

Sulfidų sudėtis

	Fe %	Cu %	Pb %	Zn %	Sb %	As %	Netirpios dalys %	S %
Piritas	42,7						7,0	46,8
„	41,8	1,5					7,2	45,4
Chalkopiritas . .	19,5	36,5					9,7	34,0
Sfaleritas . . .	3,1		0,6	62,1			1,7	31,0
Galenitas	0,1		80,6				5,3	12,5
Antimonitas . .	2,0				64,6	0,25	1,9	27,4
Arsenopiritas . .	33,9					33,4	6,9	21,6
Bulanžeritas . .			55,0		25,2		0,5	17,8
Burnonitas . . .		12,9	42,0		24,8		0,4	19,6
Tetraedritas . .	26,7	21,1		1,1	13,7	1,4	4,6	13,7
Realgaras . .						40,6	38,3	18,2

18 lentelė

laiduos kaip H_2S. Tirpinant mineralą stipriai oksiduojančiuose mišiniuose, sieros dalis gali išsiskirti palaidame stovyje ir po to sunku būna jau paversti ją sieros rūgštimi. Todėl neretai sulfidai esti oksiduojami, sulydžius juos su stipriai oksiduojančiais šarminiais mišiniais, kaip $Na_2O_2 + Na_2CO_3$, $NaNO_3 + Na_2CO_3$ ir kiti. Šių metodų trūkumas yra tas, kad tirpalan įvedama daug pašalinių natrio druskų, kurios gali užteršti $BaSO_4$ nuosėdas.

Atskiriems mineralams aprašytų sieros nustatymo arba mineralo oksidavimo metodų galima nesilaikyti ta prasme, kad vietoje vienų galima drąsiai naudotis kitais, t. y. kitų mineralų analizėje aprašytais.

Skyriaus gale aprašytas Eška's metodas sierai nustatyti neorganinės analizės vadovėliuose paprastai neaprašomas, tačiau (autoriaus patyrimu) jis yra vartotinas visais tais atvejais, kai analizuojamas sulfidas nepasižymi lakumu (HgS) ir kai siera sudaro ne daugiau, kaip 30% visos medžiagos.

208. Piritas

Sudėtis: Fe ir S. Priemaišos: Cu ir netirpios dalys.

Mineralas oksiduojamas azoto ir druskos rūgščių mišiniu:

$$FeS + 3HNO_3 + 3HCl = FeCl_3 + H_2SO_4 + 3NO + 2H_2O.$$

Netirpios dalys nufiltruojamos ir sudeginus pasveriamos. Geležis nusėdinama amoniaku. Siera nustatoma geležies hidroksido filtrate ($BaSO_4$). Sulfatą galima nusėdinti tik tada, kai tirpale nėra trivalentės geležies ionų, kurie užteršia $BaSO_4$ nuosėdas (žiūr. 35 psk.).

Jei mineralas turi vario, tad jis analizuojamas kaip chalkopiritas (žiūr. 209 psk.).

N e t i r p i o s d a l y s, 0,2—0,4 gr kuo smulkiausiai sutrinto mineralo apipilama uždengtoje lėkštėje 7,5 ml konc. azoto ir 2,5 ml konc. druskos rūgšties mišiniu. Rūgštis galima pilti tik prieš tai sumaišytas. Rūgštis supilant, patartina lėkštę aušinti, įstačius ją į šaltą vandenį. Rūgščių mišinys, prieš supilant, taip pat ataušinamas šaltu vandeniu. Rūgščių mišinys žemesnėje temperatūroje lėčiau oksiduoja, todėl neišsiskiria smulki, sunkiai suoksiduojama, palaida siera. Jei oksidavimas vykdomas aukštesnėje temperatūroje, tad sieros dalis išsiskiria smulkių miltelių pavidalu. Palaida

siera, azoto rūgštimi veikiama, taip pat virsta sulfatu, tik oksidavimas užtrunka ilgesnį laiką ir sueikvoja daugiau rūgšties. Reakcijai sustojus, uždengta lėkštė paliekama stovėti 10—20 valandų. Kitą dieną visa tai ant vandens tynės sausai išgarinama ir, nuolatos po truputį pridedant rūkstančios azoto rūgšties, šildoma uždengtoje lėkštėje, kol pradingsta juodi—mineralo ir geltoni—sieros gabaliukai.

Pasigaminęs geležies nitrato — $Fe(NO_3)_3$ ir sulfato — $Fe_2(SO_4)_3$ mišinys koncentruotose rūgštyse netirpsta ir išsiskiria rudai oranžinės masės pavidalu. Tatai neleidžia pamatyti nesuoksiduoto mineralo ir sieros gabaliukų. Po 3—4 val šildymo azoto rūgštis nugarinama iki 1—2 ml; po to pridedama 10—15 ml vandens ir maišoma, kol ištirpsta geležies druskos. Jei pasirodo, kad yra dar nesuoksiduoto mineralo arba palaidos sieros, tad tirpalas sausai išgarinamas ir mineralas vėl oksiduojamas, šildant su 3—5 ml rūkst. azoto rūgšties.

Po to sausai išgarinama, pridedama 5 ml konc. HCl ir dar kartą sausai išgarinama, kad būtų suardyta ir pašalinta azoto rūgštis. Sausos liekanos apipilamos 1 ml konc. druskos rūgšties, 100 ml karšto vandens ir maišomos, kol ištirpsta druskos. Netirpios dalys nufiltruojamos per popierinį filtrą, perplaunamos karštu vandeniu, sudeginamos ir kaitinamos tiglyje iki pastovaus svorio.

Geležis ir siera. Netirpiųjų dalių filtratas nugarinamas iki mažo tūrio (10—20 ml) ir geležis jame nusėdinama amoniaku, kaip dolomito analizėje (187 psk.) aprašyta. Nusėdinti reikia taip pat du kartus, nes piritai beveik visada turi kalcio priemaišų. Be to, pirmą kartą nusėsdamas, $Fe(OH)_3$ adsorbuoja sulfato ionus. Sujungti $Fe(OH)_3$ filtratai nugarinami iki 70—100 ml, parūgštinami konc. druskos rūgštimi ir siera (SO_4^{--}) juose nustatoma, kaip yra 25 psk. aprašyta.

209. Chalkopiritas

Sudėtis: Fe, Cu, S. Priemaišos: netirpios dalys (Pb, Zn).

Mineralas ištirpinamas ir netirpios dalys nustatomos tokiu pat būdu, kaip pirito analizėje (208 psk.) aprašyta. Atitinkamai druskos rūgštimi parūgštintame netirpių dalių filtrate varis nustatomas, kaip Cu, Zn lydinio analizėje (141 psk.) aprašyta. CuS filtratas garinamas, kol pradingsta H_2S kvapas; po to pridedama

0,5—1 ml azoto rūgšties ir pašildoma, kad susioksiduotų sieros vandenilio redukuota geležis:

$$2Fe^{+++} + H_2S = 2Fe^{++} + S + 2H^+;$$

$$3Fe^{++} + HNO_3 + 3H^+ = 3Fe^{+++} + NO + 2H_2O.$$

Tirpale nustatoma geležis, kaip yra 35 psk. aprašyta. Geležies hidroksido filtrate sieros nustatyti negalima, nes vario nusėdinimo metu sieros vandenilis galėjo oksiduotis iki sulfato ir tuo būdu padidinti jo kiekį tirpale:

$$H_2S + 8Fe^{+++} + 4H_2O = SO_4^{--} + 8Fe^{++} + 10H^+.$$

Siera nustatoma atskiroje mineralo dalyje. Mineralas oksiduojamas azoto ir druskos rūgščių mišiniu. Geležis nusėdinama amoniaku ir pasigaminęs hidroksidas nufiltruojamas kartu su netirpiomis dalimis. Geležies hidroksidas šiek tiek adsorbuoja ir varį, kuris yra tirpale. Didesnė vario dalis lieka tirpale kompleksinio mėlynos spalvos iono — $Cu(NH_3)_4^{++}$ pavidalu. Filtratą parūgštinus, kompleksas susiardo ir tirpalas nustoja spalvos:

$$Cu(NH_3)_4^{++} + 4H^+ = Cu^{++} + 4NH_4^+.$$

Sulfatas nusėdinamas bario chloridu parūgštintame tirpale. Jei minerale yra švino ir cinko, tad jis analizuojamas, kaip sfalerito analizėje (210 psk.) aprašyta.

Sieros nustatymas. Mineralas ištirpinamas tokiu pat būdu, kaip pirito analizėje (208 psk.) aprašyta. Tirpalas praskiedžiamas iki 20—30 ml. Į praskiestą, silpnai rūgštų tirpalą pridedama 10 ml konc. amoniako ir 15 min pašildoma. Nuosėdos nufiltruojamos ir perplaunamos karštu vandeniu. Nufiltruotos nuosėdos filtre ištirpinamos nedideliame prask., šiltos druskos rūgšties kiekyje ir geležis antrą kartą nusėdinama dideliu amoniako pertekliumi. Nuosėdos nufiltruojamos, perplaunamos karštu vandeniu ir išmetamos. Abu $Fe(OH)_3$ filtratai sujungiami. Gautasis tirpalas nugarinamas iki 70 ml, parūgštinamas konc. druskos rūgštimi ir siera jame nustatoma, kaip yra 25 psk. aprašyta.

210. Sfaleritas

Sudėtis: Zn ir S. Priemaišos: Pb, Cu, CO_2 ir netirpios dalys. Metalams nustatyti medžiaga ištirpinama druskos arba azoto

rūgštyje. Švinas nusėdinamas sieros rūgštimi $PbSO_4$ pavidalu ir nuosėdos nufiltruojamos drauge su netirpiomis dalimis. Iš filtro švino sulfatas išplaunamas amonio acetato tirpalu:

$$2PbSO_4 + 4NH_4 . OOC . CH_3 + H_2O =$$
$$= 2CH_3COOH + Pb_2O(CH_3COO)_2 + 2(NH_4)_2SO_4.$$

Sudeginus filtrą, netirpios dalys pasveriamos. Švinas nusėdinamas kalio bichromatu amonio acetato tirpale:

$$Pb_2O(CH_3COO)_2 + K_2Cr_2O_7 = 2PbCrO_4 + 2CH_3COOK.$$

Varis nusėdinamas sieros vandeniliu netirpių dalių ir švino sulfato filtrate. Geležis nusėdinama amoniaku vario sulfido filtrate. Cinkas nusėdinamas sieros vandeniliu geležies hidroksido filtrate.

Sierai nustatyti mineralas lydomas su natrio peroksidu:

$$ZnS + 4Na_2O_2 = Na_2ZnO_2 + Na_2SO_4 + 2Na_2O.$$

Sulydyta masė ištirpinama vandenyje ir natrio cinkatas suardomas anglies dioksidu:

$$Na_2ZnO_2 + 2CO_2 = Na_2CO_3 + ZnCO_3.$$

Sulfatas nusėdinamas bario chloridu parūgštintame karbonatų filtrate. Jei minerale nėra švino, tad sierą galima nustatyti, kaip pirito arba chalkopirito analizėje (208 ir 209 psk.).

Netirpios dalys. Apie 1 gr smulkiai sutrintos medžiagos apipilama uždengtoje porceleninėje lėkštėje 20 ml konc. druskos rūgšties ir šildoma, kol ištirpsta. Jei mineralas druskos rūgštyje neištirpsta, tad pridedama 5 ml konc. azoto rūgšties ir dar pusvalandį pašildoma. Tamsūs mineralo gabaliukai turi pradingti. Po to į tirpalą pridedama 3—4 ml konc. sieros rūgšties, kiek galint išgarinama ant vandens tynės ir liekanos kaitinamos, kol ima garuoti balti sieros rūgšties garai. Lėkštei ataušus, tirpalas praskiedžiamas vandeniu iki 20—30 ml ir po 10—20 val nufiltruojama per be pelenų filtrą. Nuosėdos (netirpios dalys + $PbSO_4$) perplaunamos 2—3% sieros rūgšties tirpalu. Visi kiti metalai nustatomi filtrate (I).

Filtre esančios nuosėdos daug kartų perplaunamos (ekstraguojamos) karštu amonio acetato tirpalu. Tirpalas paruošiamas paėmus 10—15 ml pusiau vandeniu praskiestos acto rūgšties ir pašarminus konc. amoniaku. Tas pats tirpalas perpilamas keletą kar-

tų, kad visiškai ištirptų švino sulfatas. Filtras galutinai perplaunamas karštu vandeniu, ir švinas nustatomas surinktame filtrate (II). Likusios filtre netirpios dalys išdžiovinamos, kartu su filtru sudeginamos tiglyje ir kaitinamos iki pastovaus svorio.

Švinas. Amonio acetato tirpalas (II) parūgštinamas acto rūgštimi ir, pridėjus 2—3 ml taip pat acto rūgštimi parūgštinto praskiesto kalio bichromato tirpalo, nusėdinamas švinas ($PbCrO_4$). Po 10—20 val nuosėdos nufiltruojamos per filtravimo tiglį, perplaunamos vandeniu ir išdžiovinamos prie 120° iki pastovaus svorio. Švino kiekis apskaičiuojamas pagal švino chromato nuosėdų svorį.

Varis. Netirpių dalių ir švino sulfato filtratas (I) praskiedžiamas iki 150 ml ir pridedama į jį 2 ml konc. sieros rūgšties. Tirpalas pašildomas ir varis jame nusėdinamas sieros vandeniliu, kaip Cu, Zn analizėje (141 psk.) aprašyta. Vario kiekis apskaičiuojamas pagal CuO nuosėdų svorį.

Geležis. Vario sulfido filtratas garinamas, kol pradingsta sieros vandenilio kvapas. Tirpalan pridedama 5—10 ml 3% hidroperoksido — H_2O_2 (arba HNO_3) ir pašildoma ($Fe^{++} \rightarrow Fe^{+++}$). Geležiai nusėdinti į karštą tirpalą pridedama 75 ml konc. amoniako. Didelis amoniako perteklius neleidžia nusėsti cinkui — $Zn(NH_3)_4^{++}$. Geležies hidroksido nuosėdos nufiltruojamos per popierinį be pelenų filtrą ir perplaunamos karštu vandeniu (III filtratas). Perplautos nuosėdos ištirpinamos tiesiog filtre, kiek galima mažesniame karštos prask. HCl kiekyje. Filtras perplaunamas karštu vandeniu. Surinktame atskiroje stiklinėje tirpale antrą kartą nusėdinama geležis, pridėjus 10 ml konc. amoniako Pasigaminusios geležies hidroksido nuosėdos jau būna praktiškai be cinko. Jos nufiltruojamos per tą patį filtrą, perplaunamos karštu vandeniu (IV), išdžiovinamos, sudeginamos ir kaitinamos iki pastovaus svorio. Geležies kiekis apskaičiuojamas pagal Fe_2O_3 nuosėdų svorį.

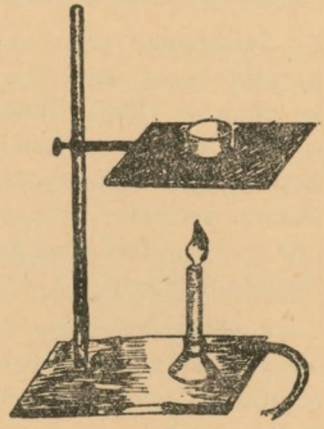
Cinkas. III-asis ir IV-asis geležies hidroksido filtratai sujungiami ir nugarinami, kad tuo būdu pasišalintų amoniako perteklius. Nugarintas tirpalas parūgštinamas acto rūgštimi ir cinkas jame nustatomas, kaip yra 47 psk. aprašyta, nustatant cinką sieros vandeniliu.

Siera. 0,2—0,5 gr smulkiai sutrintos medžiagos sumaišoma geležiniame tiglyje su 5—10 gr gryno, smulkaus natrio peroksido.

Mineralo imama tiek, kad $BaSO_4$ nuosėdų pasigamintų apie 0,7 gr.

Tiglis įstatomas į metalinį žiedą ir dedamas į asbesto lapo skylę (55 fig.), kad degiklio dujos nepatektų į tiglį ir nereduokuotų sulfatų.

Iš pradžių šildoma labai atsargiai, nes staiga pakaitintas mišinys gali sprogti. Vėliau temperatūra pakeliama tiek, kad masė susilydytų (silpnai raudona kaitra) ir taptų skaidri (20–25min.) Po to tiglis ataušinamas ir uždengtoje stiklinėje apipilamas vandeniu. Nustojus skirtis deguoniui ir tirpstančioms druskoms ištirpus, tirpalas prisotinamas anglies dioksidu (30 min). Anglies dioksidą reikia gerai išvalyti, kad jame nebūtų H_2S priemaišų.



55 fig.

Po to tirpalas pašildomas, nuosėdos nufiltruojamos ir perplaunamas karštu vandeniu. Filtratas didelėje uždengtoje lėkštėje atsargiai parūgštinamas konc. druskos rūgštimi ir sausai išgarinamas. Liekanos pašildomos prie 100^0, kad visiškai išsiskirtų H_2SiO_3. Sausos liekanos sušlapinamos konc. druskos rūgštimi (1 ml) ir ištirpinamos 100 ml karšto vandens. Išsiskyrusi silicio rūgštis nufiltruojama ir perplaunama karštu vandeniu. Siera (SO_4——) filtrate nustatoma, kaip yra 25 psk. aprašyta.

211. Galenitas

Sudėtis: Pb ir S. Priemaišos: netirpios dalys, Cu, Fe ir Zn.

Metalams nustatyti medžiaga ištirpinama konc. druskos rūgštyje ir netirpios dalys nufiltruojamos. Švinas nusėdinamas sieros rūgštimi ($PbSO_4$). Varis nusėdinamas sieros vandeniliu (CuS). Geležis atskiriama nuo cinko amoniaku (210 psk.) arba acetato metodu (195 psk.). Cinkas nusėdinamas sieros vandeniliu acto rūgštimi parūgštinatame tirpale (ZnS). Siera nustatoma atskiroje medžiagos dalyje, suardžius mineralą, lydant jį su natrio peroksido ir natrio karbonato mišiniu.

Netirpios dalys. 0,5—0,7 gr kuo smulkiausiai sutrintos medžiagos apipilama uždengtoje lėkštėje 50 ml konc. druskos

rūgšties ir šildoma ant vandens tynės, kol ištirpsta (išnyksta juodos dalys). Tirpalas sausai išgarinamas. Liekanos sušlapinamos druskos rūgštimi, pripilama 150 ml karšto vandens ir 30 min pašildoma. Karštas tirpalas filtruojamas, neleidžiant nuosėdų į filtrą. Likusios lėkštėje nuosėdos keletą kartų pavirinamos su druskos rūgštimi parūgštintu vandeniu. Po kiekvieno virinimo vanduo nupilamas į filtrą. Pagaliau, neištirpusios dalys surenkamos filtre ir perplaunamos verdančiu vandeniu.

Įsitikinimui, ar nuosėdose nėra švino, įlašinama filtran (atimti filtratą) sieros vandenilio vandens. Jei nuosėdose esti švino, tad jos pajuosta (PbS). Tada filtras perplaunamas karšta 20% azoto rūgštimi (keleta ml), kad ištirptų pasigaminęs švino sulfidas. Po to dar perplaunama karštu vandeniu. Sieros vandeniliui pašalinti atskirai surinktas antrasis filtratas nugarinamas ir prijungiamas prie pirmojo. Netirpios dalys kartu su filtru sudeginamos ir kaitinamos iki pastovaus svorio.

Švinas. Netirpių dalių filtratas (event. sujungtas) nugarinamas lėkštėje iki nedidelio tūrio. Pridedama 3—4 ml konc. sieros rūgšties ir išgarinama, kiek tik galima, ant vandens tynės. Po to kaitinama, kol ima garuoti sunkūs, balti sieros rūgšties garai. Lėkštei ataušus, jos turinys praskiedžiamas vandeniu ir alkoholiu ir švinas ($PbSO_4$) jame nustatomas, kaip yra 27 psk. aprašyta. Varis, geležis ir cinkas švino sulfato filtrate nustatomi, kaip sfalerito analizėje (210 psk.) aprašyta.

Siera. Siera nustatoma kaip sfalerite (210 psk.). Kadangi mineralas turi daug švino, tai į natrio peroksidą įmaišoma 10—20% smulkiai sutrinto bevandenio natrio karbonato, kuris sumažina sprogimo pavojų, t. y. „praskiedžia“ peroksidą. Be to, sulydytos masės tirpalas reikia labai rūpestingai prisotinti anglies dioksidu, kad visiškai nusėstų švinas.

Pastabos. Jei minerale yra stibio, arseno ar alavo, tad jie nustatomi atskiroje mineralo dalyje, suardžius konc. sieros rūgštimi, kaip Sn, Sb ir As lydinio analizėje (168 psk.) aprašyta. Jei druskos rūgštyje mineralą ištirpinti nepavyksta, tad ištirpinus, kiek galima, druskos rūgštyje, nufiltruojama. Liekanos išplaunamos lėkštėn ir tirpinamos druskos ir azoto rūgščių mišinyje. Netirpios dalys nufiltruojamos. Antrasis filtratas prijungiamas prie pirmojo. Netirpios nuosėdos perplaunamos amonio acetatu ir švino likučiai

nustatomi tirpale, kaip sfalerito analizėje, nepareinamai nuo pirmųjų dviejų filtratų.

212. Cinoberis

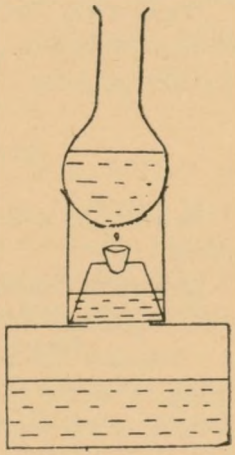
Sudėtis: Hg ir S. Priemaišos: netirpios dalys ir Fe.

Mineralas oksiduojamas rūkstančia azoto rūgštimi:

$$3HgS + 14HNO_3 = 3Hg(NO_3)_2 + 3H_2SO_4 + 8NO + 4H_2O.$$

Netirpios dalys nufiltruojamos ir pasveriamos. Gyvsidabris nusėdinamas sieros vandeniliu. Išsiskyrusios HgS nuosėdos būna užterštos siera. Siera ekstraguojama anglies disulfidu ir likęs HgS pasveriamas. HgS filtrate geležis nusėdinama amoniaku. Sierai nustatyti ištirpintame minerale geležis atskiriama amoniaku ir SO_4^{--} nusėdinamas bario chloridu.

N e t i r p i o s d a l y s. Nedidelėje stiklinėje 0,3—0,5 gr kuo smulkiausiai sutrinto mineralo apipilama rūkstančia azoto rūgštimi. Uždengta stiklinė šildoma ant vandens tynės, kol pradingsta juodi mineralo gabaliukai. Azoto rūgšties imama 3—5 ml ir nuolatos papildoma nugaravusi dalis. Šildymas užtrunka 2—20 val. Mineralui susioksidavus, stiklinė nudengiama; stiklas nuplaunamas stiklinėn ir tirpalas beveik sausai išgarinamas. Ataušusion stiklinėn pridedama 3—5 ml konc. HCl, 30 ml šilto vandens ir maišoma (lazdele), kol ištirpsta tirpios dalys. Netirpios dalys nufiltruojamos, perplaunamos karštu vandeniu, sudeginamos ir kaitinamos iki pastovaus svorio.



56 fig.

G y v s i d a b r i s. Į netirpių dalių filtratą 30 min leidžiamas sieros vandenilis. HgS nuosėdos nufiltruojamos per filtravimo tiglį ir perplaunamos šaltu vandeniu. Vandeniui pašalinti nuosėdos 2—3 kartus perplaunamos alkoholiu, ir tiglis įstatomas į trikampį stiklinėje (56 fig.). Stiklinė be snapelio. Į stiklinę įpilama 30—50 ml CS_2 ir ant jos pastatoma apvaliu dugnu kolba su šaltu vandeniu. Stiklinė pastatoma ant karštos vandens tynės. Aparatas surenkamas traukos spintoje, kurioje tuo laiku turi nebūti degančio degiklio, nes anglies disulfidas smarkiai dega.

Tynės vanduo įšildo CS_2 ir jis užverda. Anglies disulfido garai kondensuojasi prie kolbos dugno ir laša į tiglį bei ištirpdo sierą. Ekstraguojama apie 30 minučių.

Atėmus tynę, stiklinė paliekama ataušti. Po to tiglis išimamas iš stiklinės ir perplaunamas alkoholiu, kad būtų pašalintas nemaloniai kvepiąs anglies disulfidas. Tiglis su nuosėdomis džiovinamas prie 105—110° iki pastovaus svorio.

Geležis. Sieros vandeniliui pašalinti gyvsidabrio sulfido filtratas nugarinamas. Geležis oksiduojama ir nusėdinama amoniaku, kaip dolomito analizėje (187 psk.) aprašyta.

Siera. Sierai nustatyti mineralas ištirpinamas aukščiau aprašytu būdu. Tirpalas sausai išgarinamas ir pridedama 10 ml konc. druskos rūgšties. Po to dar kartą išgarinama, kad susiardytų ir pasišalintų azoto rūgštis. Liekanos ištirpinamos druskos rūgštimi parūgštintame vandenyje, ir į tirpalą pripilama amoniako perteklius. Nusėdusios nuosėdos nufiltruojamos ir perplaunamos vandeniu. Filtratas parūgštinamas druskos rūgštimi ir SO_4^{--} nusėdinamas, kaip yra 25 psk. aprašyta.

Pastaba. Jei minerale geležies nėra, amoniaku nusėdinti nereikia. Mineralui ištirpus, tirpalas praskiedžiamas, netirpios dalys nufiltruojamos ir SO_4^{--} nusėdinamas.

213. Auripigmentas, realgaras

Sudėtis: As ir S. Priemaišos: netirpios dalys, Sb ir kartais kiti metalai.

Mineralas ištirpinamas sieros rūgštyje ir atskiriamos netirpios dalys. Rūgščiame filtrate arsenas (event. stibis) nusėdinamas sieros vandeniliu. Čia pasigamina trivalenčio ir penkiavalenčio arseno sulfidų ir sieros mišinys. Nufiltruoti arseno sulfidai ištirpinami amoniako ir vandenilio peroksido mišinyje:

$$As_2S_3 + 5H_2O_2 + 6NH_3 = 2(NH_4)_3AsO_4 + 3S + 2H_2O.$$

Pasigaminęs arsenatas nusėdinamas magnio chloridu:

$$AsO_4^{---} + Mg^{++} + NH_4^{+} = MgNH_4AsO_4.$$

Stibis nusėdinamas sieros vandeniliu magnio amonio arsenato parūgštintame filtrate. Pasitaikančios kitų metalų priemaišos nustatomos arseno sulfidų filtrate.

Sierai nustatyti mineralas oksiduojamas azoto rūgštimi:

$$3As_3S_2 + 28HNO_3 + 4H_2O = 6H_3AsO_4 + 9H_2SO_4 + 28NO.$$

Azoto rūgšties perteklius pašalinamas, išgarinus su druskos rūgštimi; po to siera (SO_4^{--}) nusėdinama bario chloridu. Jei minerale yra geležies, tad jis analizuojamas kaip arseno piritas (214 psk.).

Netirpios dalys. Uždengtoje stiklinėje 0,4–0,6 gr smulkiai sutrintos medžiagos apipilama 10—15 ml konc. sieros rūgšties ir šildoma ant asbestuoto tinklelio, kol ištirpsta. Ataušintas tirpalas praskiedžiamas iki 110–120 ml, užvirinamas ir netirpios dalys nufiltruojamos per be pelenų filtrą. Nuosėdos perplaunamos sieros rūgštimi silpnai parūgštintu vandeniu. Filtras sudeginamas tiglyje ir liekanos kaitinamos iki pastovaus svorio.

Arsenas. Filtratas supilamas didelėn 600 ml stiklinėn, praskiedžiamas iki 200—250 ml ir sieros vandenilis leidžiamas į jį tol, kol nustoja atsirasti geltonos arseno sulfidų nuosėdos. 2—4 val tarpe nusistojusios nuosėdos nufiltruojamos per popierinį filtrą ir pradžioje perplaunamos druskos rūgštimi parūgštintu, o vėliau grynu, vandeniu. Filtratas (I) paliekamas kitai dienai, nes kartais dar išsiskiria sulfidų, kuriuos tokiu pat būdu vėl tenka nufiltruoti.

Filtrate (I) galima nustatyti kitus metalus. Jei minerale yra kitų metalų, tad amonio sulfido grupės metalai atskiriami sieros vandeniliu amoniakiniame tirpale.

Nuosėdos filtre ištirpinamos lašinant šiltą NH_3 ir H_2O_2 tirpalų mišinį (25 ml 10% NH_3 ir 3 ml 30% H_2O_2). Tirpinant nuosėdas, piltuvėlis pridengiamas. Filtras perplaunamas karštu vandeniu ir arsenas gautame tirpale nustatomas, kaip yra 33 psk. aprašyta.

Stibis. Magnio amonio arsenato filtratas parūgštinamas ir stibis jame nustatomas, kaip yra 45 psk. aprašyta.

Siera. 0,4 gr medžiagos uždengtoje lėkštėje apipilama konc. azoto rūgštimi ir paliekama 15–20 val. Po to šildoma, kol mineralas visiškai susiardo (palygink 208 psk.). Tirpalas išgarinamas ant vandens tynės. Azoto rūgščiai pašalinti pridedama 5 ml konc. druskos rūgšties ir dar kartą išgarinama. Į liekanas pridedama 1 ml konc. druskos rūgšties, 100 ml karšto vandens ir sumaišoma. Neištirpusios dalys nufiltruojamos, perplaunamos karštu vandeniu ir išmetamos. Filtratas pašildomas ir pašarminamas konc. amoniaku. Tirpalas su nuosėdomis 15 min pašildomas. Nuosėdos nufiltruojamos, rūpestingai perplaunamos karštu vandeniu ir išme-

tamos. Filtratas parūgštinamas druskos rūgštimi, praskiedžiamas iki 400 ml ir siera (SO_4^{--}) jame nustatoma, kaip yra 25 psk. aprašyta.

214. Arseno piritas

Sudėtis: Fe, As ir S. Priemaišos: netirpios dalys, Ca, Mg(Co, Ni).

Mineralas ištirpinamas sieros rūgštyje. Netirpios dalys ir arsenas nustatomi, kaip realgaro analizėje (213 psk.) aprašyta. Arseno sulfidų ir sieros filtrate geležis nusėdinama amoniaku arba nutitruojama kalio permanganatu.

Sierai nustatyti mineralas sulydomas su natrio nitrato ir karbonato mišiniu:

$$9NaNO_3 + 2Na_2CO_3 + 2FeS = 2Na_2SO_4 + 9NaNO_2 + + Fe_2O_3 + 2CO_2.$$

Sulfatas nusėdinamas bario chloridu. Sierą galima nustatyti suoksidavus mineralą azoto rūgštimi, kaip realgaro analizėje (213 psk.).

Geležis svorio metodu. Sieros vandeniliui pašalinti arseno sulfidų filtratas nugarinamas iki mažo tūrio. Į nugarintą tirpalą pridedama 2—3 ml 3% hidroperoksido arba prask azoto rūgšties ir pašildoma, kad susioksiduotų H_2S redukuota geležis. Jei minerale nėra kalcio, magnio, kobalto arba nikelio, tad geležis nusėdinama, kaip yra 35 psk. aprašyta. Jei paminėtų dvivalenčių metalų kiekis yra nedidelis, tad geležis nusėdinama, kaip 210 psk., o esant didesniems kiekiams — kaip 192 arba 195 psk. aprašyta.

Geležis tūrio metodu. Sieros vandeniliui pašalinti arseno sulfidų filtratas virinamas ir į jį leidžiamas anglies dioksidas. Po to geležis nutitruojama permanganato tirpalu, kaip yra 200 psk. aprašyta.

Siera. Geležiniame, nikeliniame arba net ir porceleniniame tiglyje 0,2–0,5 gr smulkiai sutrinto mineralo sumaišoma su 7 gr trijų dalių bevandenio natrio karbonato ir dviejų dalių natrio nitrato mišiniu. Viršum užpilama lygiu sluoksniu dar apie gramą mišinio. Visa tai turi užimti ne daugiau kaip pusę tiglio. Šildyti pradedama palengva, vėliau tiglis uždengiamas ir kaitinamas ligi masė susilydys. Lydoma 15—20 minučių. Lydymo metu reikia žiū-

rėti, kad skysta masė neištykštų ir neišsipiltų iš tiglio. Tam tikslui šiek tiek pakeliamas tiglio dangtelis ir, reikalui esant, sumažinama degiklio liepsna.

Degančios dujos gali redukuoti sulfatą, todėl patartina tiglį įstatyti į asbesto lapą, kaip galenito analizėje 56 fig. pavaizduota.

Ataušintas tiglis dedamas į lėkštę arba į stiklinę su karštu vandeniu ir šildoma, kol sulydyta masė ištirpsta. Tiglis išimamas iš tirpalo ir gerai išplaunamas stiklinėn karštu vandeniu. Į tirpalą 30 min leidžiamas anglies dioksidas, kad natrio hidroksidas pavirstų karbonatu. Po to šildoma, kad susiardytų hidrokarbonatas. Nuosėdos (geležies oksidas ir arsenatas) nufiltruojamos ir perplaunamos karštu 1% natrio karbonato tirpalu. Anglies dioksidui pašalinti filtratas didelėje stiklinėje atsargiai parūgštinamas konc. druskos rūgštimi ir pavirinamas. Tirpalas suplaunamas lėkštėn ir sausai išgarinamas. Azoto rūgščiai pašalinti į liekanas pridedama 10 ml konc. druskos rūgšties ir vėl sausai išgarinama. Sausos liekanos 30 min džiovinamos džiovinimo spintoje prie 100°, kad silicio rūgštis pavirstų geliu. Dar šiltos druskos apipilamos 1 ml konc. HCl, pridedama 100 ml karšto vandens ir gerai sumaišoma. Silicio rūgštis po pusvalandžio nufiltruojama ir perplaunama karštu vandeniu. Tirpalas praskiedžiama iki 300 ml ir sulfatas nusėdinamas bario chloridu, kaip yra 25 psk. aprašyta.

215. Antimonitas

Sudėtis: Sb ir S. Priemaišos: netirpios dalys, Fe, As ir kartais kiti elementai.

Mineralas suardomas, šildant jį konc. sieros rūgštyje. Stibis nusėdinamas sieros vandeniliu netirpių dalių filtrate. Geležis nusėdinama amoniaku stibio sulfido filtrate. Arsenas nustatomas atskiroje medžiagos dalyje, suardžius ją sieros rūgštimi ir nudestiliavus (atskyrus nuo stibio) $AsCl_3$, kaip As, Sn, Sb lydinio analizėje (168 psk.) aprašyta. Siera nustatoma, kaip realgaro analizėje (213 psk.) aprašyta.

N e t i r p i o s d a l y s. Uždengtoje porceleninėje lėkštoje 0,5 gr smulkiai sutrintos medžiagos šildoma ant tinklelio su 5—7 ml konc. sieros rūgšties, kol ištirpsta. Lėkštei ataušus, atsargiai pripilama 50 ml vandens, 8—10 ml konc. druskos rūgšties ir gerai sumaišoma. Netirpios dalys nufiltruojamos per popierinį filtrą ir pra-

džioje plaunamos 1N druskos rūgštimi, kad nesihidrolizuotų stibio chloridas. Galutinai perplaunama druskos rūgštimi parūgštintu vandeniu. Nuosėdos kartu su filtru sudeginamos ir kaitinamos iki pastovaus svorio.

S t i b i s. Didelėje stiklinėje netirpių dalių filtratas praskiedžiamas iki 200 ml. Jei praskiedus tirpalą išsiskiria SbOCl nuosėdų, tad dedama konc. druskos rūgšties ir maišoma, kol nuosėdos ištirpsta. Tirpalan leidžiamas sieros vandenilis ir nuolatos po truputį pridedama karšto vandens. Po 20 min praskiedžiama karštu vandeniu iki 400—500 ml ir dar 10 min leidžiamas sieros vandenilis. Iš viso H_2S leidžiamas apie 30—40 min. Stibio sulfido nuosėdos nufiltruojamos, perplaunamos ir išskaitinamos aliuminio bloke, kaip yra 45 psk. aprašyta.

Jei minerale yra arseno, tad jis patenka prie stibio sulfido (As_2S_3). Kaitinant sibio sulfidą (trauka), arseno sulfidas suskyla ir beveik visiškai išgaruoja, todėl jis stibiui nustatyti nekliudo.

K i t i m e t a l a i. Stibio sulfido filtratas garinamas, kol pradingsta H_2S kvapas. Po to pridedama keli konc. azoto rūgšties lašai ir pašildoma, kad susioksiduotų sieros vandenilio redukuota geležis. Geležis ir kiti esantieji metalai tirpale nustatoma kaip sfalerito analizėje (210 psk.). Jei minerale nėra cinko, tad geležis nusėdinama mažu amoniako pertekliumi.

216. Bulanžeritas, burnonitas

Sudėtis: Sb, Pb, Cu ir S. Priemaišos: Fe, Zn ir netirpios dalys.

Metalams nustatyti medžiaga ištirpinama azoto ir druskos rūgščių mišinyje ($PbCl_2$, $SbCl_3$, $FeCl_3$, $ZnCl_2$). Švinas, geležis, varis ir cinkas nusėdinami natrio sulfidu (sulfidai). Stibis lieka tirpale tiodruskos pavidalu (žiūr. 167 psk.). Švino, geležies, vario ir cinko sulfidai ištirpinami azoto rūgštyje ir tirpale švinas nusėdinamas sieros rūgštimi ($PbSO_4$). Varis nusėdinamas sieros vandeniliu švino sulfato filtrate (CuS). Geležis nusėdinama amoniaku arba acetato metodu (195 psk.). Cinkas nusėdinamas sieros vandeniliu geležies hidroksido filtrate. Amonio fosfatu cinko nusėdinti negalima, nes minerale beveik visada esti kalcio ir magnio, kurie taip pat nusėda kartu su cinku ($MgNH_4PO_4$).

Stibio tiodruskos tirpalas parūgštinamas druskos rūgštimi ir stibis nusėdinamas sieros vandeniliu.

Sierai nustatyti mineralas lydomas su natrio karbonato ir nitrato mišiniu. Siera virsta natrio sulfatu. Sulydytą masę ištirpinus vandenyje ir nufiltravus metalų hidroksidus, sulfatas nusėdinamas bario chloridu.

Stibio atskyrimas. Uždengtoje stiklinėje apie 0,3 gr smulkiai sutrinto mineralo ištirpinama mažame druskos ir azoto rūgščių mišinio kiekyje (2—5 ml). Jei mineralas neištirpsta, tad pridedama daugiau rūgščių ir atsargiai pašildoma. Tirpalas praskiedžiamas iki 20—30 ml. Laikrodžio stiklas ir stiklinės vidaus sienelės nuplaunamos tirpalan. Po to stipriai pašarminama konc. NaOH tirpalu. Natrio hidroksido tirpalas pilamas maišant, kol išsiskyrusios nuosėdos beveik visiškai ištirpsta. Į karštą tirpalą pripilama ištirpinto natrio sulfido perteklius (2 gr) ir visa tai 10 min pašildoma. Sulfidų nuosėdos nufiltruojamos per popierinį filtrą ir perplaunamos karštu 5—8% NH_4NO_3 tirpalu, kol tik nutekantis filtratas su $Pb(NO_3)_2$ rodo S^{--} reakciją Tuo būdu sulfidų nuosėdose esti PbS, CuS, ZnS, FeS ir netirpios dalys, o filtrate — stibio tiodruska.

Netirpios dalys. Filtras su sulfidų nuosėdomis dedamas stiklinėn, apipilamas vandeniu, pridedama dar keleta ml konc. HNO_3 ir šildoma, kol pradingsta juoda nuosėdų spalva. Išsiskyrusi siera kartu su filtro likučiais nufiltruojama lėkštėn ir perplaunama karštu azoto rūgštimi parūgštintu vandeniu. Filtras su netirpiomis dalimis sudeginamas ir liekanos kaitinamos iki pastovaus svorio.

Švinas. Lėkštėje netirpių dalių filtratan pridedama 3—4 ml konc. sieros rūgšties ir kiek galima išgarinama ant tynės. Liekanos kaitinamos ant tinklelio, kol pradeda garuoti balti H_2SO_4 garai. Lėkštei ataušus, likusi sieros rūgštis atsargiai praskiedžiama vandeniu iki 50 ml. Tirpalas maišomas ir šildomas, kad ištirptų geležies ir cinko sulfatai. Po to ataušinama, pridedama į jį 10 ml alkoholio, sumaišoma ir paliekama 4—20 val nusistoti. $PbSO_4$ nuosėdos filtruojamos per filtravimo tiglį ir pradžoje plaunamos 3—4% H_2SO_4 tirpalu, o vėliau alkoholiu, kad būtų pašalinta H_2SO_4. Tiglis su nuosėdomis džiovinamas prie 150 — 170% iki pastovaus svorio.

Geležis ir cinkas. Alkoholiui pašalinti $PbSO_4$ filtratas nugarinamas ir jame nustatomi Fe ir Zn, kaip sfalerito analizėje (210 psk.) aprašyta.

S t i b i s. Švino, geležies ir cinko sulfidų filtratas parūgštinamas druskos rūgštimi (lakmus), sušildomas ir į karštą tirpalą (šildant) 20—30 min leidžiamas sieros vandenilis. Konc. druskos rūgšties perteklius turi sudaryti apie $\frac{1}{30}$ tirpalo tūrio. Nusėdusios stibio sulfido nuosėdos nufiltruojamos per filtravimo tiglį, perplaunamos ir kaitinamos CO_2 atmosferoje, kaip yra 45 psk. aprašyta, nustatant stibį.

P a s t a b a. Aprašytu būdu gautos stibio sulfido nuosėdos būna šiek tiek užterštos natrio druskomis. Norint gauti grynas nuosėdas, patartina elgtis taip: nusėdintas sieros vandeniliu sulfidas paliekamas nusistoti; pipete arba sifonu išsiurbiama kiek galima skaidraus tirpalo ir išpilama; stiklinėje likusios nuosėdos (ir tirpalo dalis) apipilamos konc. druskos rūgštimi; po to palaukiama, kol ištirpsta, ir nufiltruojama siera; tirpalą atitinkamai praskiedus, sieros vandeniliu nusėdinamas jau grynas stibio sulfidas.

S i e r a. Medžiagos pasveriama tiek, kad sieros joje būtų 0,05—0,1 gr, ir nikeliniame arba porceleniniame tiglyje sumaišoma su 5—8 gr bevandenio natrio karbonato ir natrio nitrato mišiniu. Trims natrio karbonato svorio dalims imamos dvi natrio nitrato dalys. Uždengtas tiglis 30 min labai atsargiai (sprogimo pavojus!) šildomas degikliu ir vėliau tiglio turinys lydomas apie 20 min. Ataušintas tiglis dedamas į porceleninę lėkštę, apipilamas vandeniu ir visa tai šildoma, kol sulydyta masė išmirksta. Sunkiesiems metalams nusėdinti tirpalas kartu su nuosėdomis supilamas į stiklinę, šildomas ir 30 min leidžiamos CO_2 dujos (be H_2S) (žiūr. 210 psk.). Nuosėdos nufiltruojamos ir perplaunamos karštu vandeniu. Filtratas didelėje uždengtoje stiklinėje atsargiai parūgštinamas konc. HCl ir pašildomas, kad atsipalaiduotų CO_2. Tirpalas dalimis perpilamas į lėkštę ir sausai išgarinamas. Azoto rūgščiai suardyti ir silicio rūgščiai išskirti liekanos keletą kartų apipilamos konc. HCl ir visa tai nuolatos sausai išgarinama. Po to pridedama 100 ml karšto vandens, maišoma ir 15 min šildoma. Nuosėdos nufiltruojamos ir perplaunamos karštu vandeniu. Į karštą filtratą pripilama 10 ml karšto 10% $BaCl_2$ tirpalo. Palaikoma bent 30 min šiltai (ant tynės) ir po to pastatoma 12—24 val nusistoti. Bario sulfatas filtruojamas per tankų be pelenų filtrą ir plaunamas šiltu vandeniu. Išdžiovintas filtras su nuosėdomis sudeginamas tiglyje ir liekanos kaitinamos iki pastovaus svorio.

Pastabos. Burnonitas, be minėtų metalų, turi dar ir vario. Jo analizė atliekama taip, kaip čia aprašyta. Skirtumas tik tas, kad varis švino sulfato filtrate nusėdinamas sieros vandeniliu, kaip Cu, Zn analizėje (141 psk.) aprašyta. CuS filtrate nustatomi Fe ir Zn, kaip čia aprašyta.

Jei minerale yra dar ir alavo, tad jis analizuojamas kaip kilindritas (217 psk.).

217. Kilindritas

Sudėtis: Pb, Sb, Sn ir S. Priemaišos: Zn, Fe, Cu, Ag, As ir netirpios dalys.

Netirpios dalys nustatomos, ištirpinus mineralą vynuogių, oksalo ir azoto rūgščių mišinyje. Vynuogių ir oksalo rūgštys neleidžia išsiskirti švino sulfatui ir stibio bei alavo rūgštims (oksidams), nes pasidaro gana patvarūs kompleksiniai ionai:

$$Pb_2O(C_4H_4O_6)^{--},\ SbO(C_4H_4O_6)^{-}\ \text{ir}\ Sn(C_2O_4)_3^{--}.$$

Sierai nustatyti mineralas sulydomas su natrio peroksidu, kaip sfalerito analizėje (210 psk.) aprašyta.

Jei minerale nėra arseno ir sidabro, tad Pb, Cu, Sb, Sn, Fe ir Zn nustatomi, sulydžius mineralą su siera ir natrio karbonatu, kaip babito analizėje (167 psk.) aprašyta. Jei yra žymesnis arseno kiekis, Pb, Cu, Fe ir Zn nustatomi kaip babite, o Sb, Sn ir As atskiriami destiliavimu, kaip Sb, Sn, As lydinio analizėje (168 psk.). Jei yra sidabro, tad jis nusėdinamas druskos rūgštimi švino sulfato filtrate, kaip Ag, Cu analizėje (151 psk.).

Netirpios dalys. Stiklinėje 0,5 gr smulkiai sutrintos medžiagos apipilama konc. tirpalu 4 gr vynuogių rūgšties, 8—10 gr oksalo rūgšties ir 4 ml konc. azoto rūgšties ir paliekama 15—20 val stovėti. Po to šildoma, kol juodos dalys ištirpsta. Nuosėdos nufiltruojamos, perplaunamos karštu druskos arba azoto rūgštimi parūgštintu vandeniu, sudeginamos ir kaitinamos iki pastovaus svorio.

218. Kobalto (arseno) sulfidai

Sudėtis: Co, S, As, Fe. Priemaišos: Ca, Mg, Cu, Pb, Bi, Sb ir netirpios dalys.

Metalams nustatyti mineralas ištirpinamas konc. sieros rūgštyje ir nufiltruojamos netirpios dalys. Arsenas, varis, bismutas, sti-

bis ir švinas nusėdinami sieros vandeniliu rūgščiame tirpale atitinkamų sulfidų pavidalu.

Kobaltas, nikelis, geležis, kalcis ir magnis lieka tirpale. Pašarmintame tirpale kobaltas, nikelis ir geležis nusėdinami sieros vandeniliu sulfidų pavidalu. Filtrate nustatomi kalcis ir magnis, kaip dolomito analizėje.

Geležis atskiriama nuo kobalto ir nikelio acetato metodu. Kobalto ir nikelio bendras kiekis nustatomas elektrolize. Nustačius nikelį dimetiliu glioksimu, apskaičiuojamas kobalto kiekis.

Arseno ir stibio sulfidai ištirpinami amonio sulfide ir atskiriami nuo vario bismuto ir švino. Arseno tiorūgštis oksiduojama hidroperoksidu iki arsenato. Arsenatas nusėdinamas magnio chloridu ir atskiriamas nuo stibio. Stibis nusėdinamas sieros vandeniliu. Vario, švino ir bismuto sulfidai ištirpinami azoto rūgštyje. Švinas atskiriamas sieros rūgštimi, bismutas nusėdinamas amonio karbonatu (hidrolizė), o varis — sieros vandeniliu.

Sierai nustatyti mineralas oksiduojamas, sulydžius jį su natrio peroksidu. Sulfatas nusėdinamas bario chloridu.

N e t i r p i o s d a l y s. 0,5—0,7 gr kuo smulkiausiai sutrinto mineralo apipilama 15 ml konc. H_2SO_4 ir šildoma arti virimo, kol pradingsta juodos dalys. Kai tirpalas ataušta, atsargiai pridedama 50 ml vandens, užvirinama ir nufiltruojama netirpios dalys. Filtruojama dekantuojant ir nuolat pavirinant pridėtą vandenį, kad neišsiskirtų As_2O_3 nuosėdų. Galutinai perplaunama karštu vandeniu (I filtratas). Į perplautas nuosėdas įlašinamas vienas lašas H_2S vandens. Jei nuosėdos nuo H_2S nepajuosta (nėra $PbSO_4$), tad filtras sudeginamas ir liekanos kaitinamos iki pastovaus svorio. Jei nuosėdos pajuosta, tatai rodo, kad jose yra švino sulfato. Į pajuodusias nuosėdas įlašinama prask. HNO_3 ir jos perplaunamos amonio acetato tirpalu. Nutekantis tirpalas surenkamas atskirai nuo pirmojo filtrato. Tuo būdu ištirpinamas švino sulfatas ir tik po to sudeginamas filtras su netirpiomis dalimis.

Švino sulfatas tirpsta amonio acetate, gamindamas oksiacetatą $—OPb_2(C_2H_3O_2)_2$. Tame tirpale galima nustatyti šviną, nusėdinus kalio bichromatu, kaip yra 210 psk. aprašyta.

A r s e n a s i r s t i b i s. Netirpių dalių filtratas (I) užvirinamas ir į jį leidžiamas sieros vandenilis. Sulfidų (As_2S_3, Sb_2S_3, Bi_2S_3, CuS) nuosėdos nufiltruojamas ir perplaunamos H_2SO_4 parūgštintu ir H_2S prisotintu vandeniu (II filtratas).

Nuosėdos plaunamos (ekstraguojamos) prask. amonio sulfido tirpalu. Tam tikslui 50 ml 2 . N amoniako prisotinama sieros vandeniliu.

Tirpalas perpilamas kelis kartus, kad visiškai ištirpintų As_2S_3 ir Sb_2S_3. Likusios Bi, Pb ir Cu sulfidų nuosėdos perplaunamos vandeniu. Arseno ir stibio tiodruskų tirpalan [$(NH_4)_3AsS_3$ ir $(NH_4)_3SbS_3$] pridedama 3 ml konc. 30% H_2O_2 tirpalo ir pašildoma, kad susioksiduotų arseno tiodruska iki amonio arsenato — $(NH_4)_3AsO_4$. Arsenas ir stibis tirpale nustatomi, kaip realgaro analizėje (213 psk.) aprašyta.

Švinas, bismutas ir varis. Likusieji filtre jų sulfidai (ištirpinus As_2S_3) perplaunami šilta prask. azoto rūgštimi. Tirpalas surenkamas lėkštėn. Filtras sudeginamas tiglyje, pelenai ištirpinami azoto rūgštyje ir prijungiami prie tirpalo. Švinas tirpale nustatomas, kaip Pb, Cu, Zn analizėje (144 psk.) aprašyta. Alkoholiui pašalinti $PbSO_4$ filtratas nugarinamas, neutralinamas amoniaku ir, pridėjus amonio karbonato, pašildomas. $BiOHSO_4$ nuosėdos nufiltruojamos per filtravimo tiglį, kaitinamos ir pasveriamos kaip Bi_2O_3 (žiūr. 169 ir 170 psk.). Bi . OH . SO_4 nuosėdų filtratas parūgštinamas druskos rūgštimi ir varis jame nustatomas, kaip yra 40 psk. aprašyta.

Geležis, kobaltas ir nikelis. As, Sb, Bi, Pb ir Cu sulfidų filtratas (II) užvirinamas,pašarminamas amoniaku ir į jį leidžiamas sieros vandenilis.. FeS, CoS ir NiS nuosėdos nufiltruojamos ir perplaunamos labai prask. amonio sulfido tirpalu (III filtratas). Sulfidų nuosėdos suplaunamos stiklinėn. Filtras sudeginamas ir jo liekanos pridedamos prie sulfidų. Sulfidai ištirpinami azoto ir druskos rūgščių mišinyje ir gautas tirpalas beveik sausai išgarinamas. Po to pridedama 10 ml konc. druskos rūgšties ir vėl išgarinama, kad susiardytų HNO_3. Drėgnos druskos ištirpinamos vandenyje, iš tirpalo atskiriama ir nustatoma geležis, kaip geležies špato analizėje (192 psk.) aprašyta. Bazinio geležies acetato filtratas parūgštinamas sieros rūgštimi ir garinamas, kad pasišalintų acto rūgštis. Po to kobaltas ir nikelis nustatomi elektrolize, kaip yra 58 psk. aprašyta. Bendrai pasverti abudu metalai (ant katodo) ištirpinami, pašildžius katodą prask. azoto rūgštyje. Tirpale nikelis nusėdinamas dimetiliu glioksimu, kaip yra 34 psk. aprašyta. Dimetilio glioksimo reikia imti didelį perteklių, nes nikelis visiškai nusėda tik tada, kai dimetilio glioksimo pakanka ir visam kobaltui sujungti.

Kalcis ir magnis. Sieros vandeniliui pašalinti geležies, kobalto ir nikelio sulfidų filtratas (III) nugarinamas, ir jame nustatomi kalcis ir magnis, kaip dolomito analizėje (187 psk.) aprašyta.

Siera. Geležiniame tiglyje 1 gr kuo smulkiausiai sutrinto mineralo sumaišoma su 5–10 gr Na_2O_2; po to sulydoma ir nustatoma siera, kaip sfalerito analizėje (210 psk.).

219, Nikelio sulfidai

Sudėtis: Ni, As, S, Sb, Fe. Priemaišos: Pb, Bi, Sn, Cu, Mn, Co, Ca, Mg.

Mineralas ištirpinamas sieros rūgštyje ir atskiriamos netirpios dalys. Rūgščiame filtrate nusėdinami sieros vandeniliu visi tos grupės metalai sulfidų pavidalu. Sulfidų nuosėdos veikiamos natrio sulfido tirpalu, kad atsiskirtų As, Sn, ir Sb triodruskų pavidalu. Švino, vario ir bismuto sulfidai analizuojami, kaip kobalto sulfidų analizėje (218 psk.).

Jei tiodruskose nėra Sn, tad jos analizuojamos, kaip kobalto sulfido tos pačios druskos (218 psk.). Esant alavui, As, Sb ir Sn nustatomi destiliacijos metodu, ištirpinus 1 gr medžiagos, kaip yra 168 psk. aprašyta.

Geležis, nikelis (kobaltas), kalcis ir magnis nustatomi sulfidų filtrate kaip kobalto sulfidų analizėje (218 psk.).

Kobaltas atskiriamas nuo nikelio nitrozo beta naftolu, kaip plieno analizėje (180 psk.).

Sierai nustatyti mineralas lydomas su natrio nitrato ir natrio karbonato mišiniu, kaip bulanžerito analizėje (216 psk.).

Netirpios dalys. 0,5—0,7 gr kuo smulkiausiai sutrintos medžiagos apipilama 20 ml konc. H_2SO_4 ir garinama, kol pradingsta juodi mineralo gabaliukai. Kai ataušta, pridedama 6 ml konc. druskos rūgšties, kad nesihidrolizuotų stibio sulfatas, ir praskiedžiama iki 100 ml. Po to sumaišoma, užvirinama ir nufiltruojamos netirpios dalys. Nuosėdos plaunamos pradžioje karšta 1 . N druskos rūgštimi ir vėliau vandeniu (I filtratas).

Perplautos nuosėdos patikrinamos (H_2S vandeniu), kad neturėtų $PbSO_4$ ir, reikalui esant, ekstraguojamos amonio acetatu, kaip kolbato sulfidų analizėje (218 psk.). Patikrintos nuosėdos sudeginamos ir kaitinamos iki pastovaus svorio.

Arsenas ir stibis. Į karštą netirpiųjų dalių filtratą (I) 30 min leidžiamas H_2S. Sulfidų nuosėdos nufiltruojamos ir perplaunamos HCl parūgštintu ir H_2S prisotintu vandeniu (II filtratas). Sulfidų nuosėdos suplaunamos į lėkštę nedideliu vandens kiekiu. 6 gr kristalinio Na_2S ištirpinama vandenyje ir tirpalas lašinamas į filtrą, kad būtų ekstraguoti jame likę As, Sb ir Sn sulfidai. Tirpalas surenkamas lėkštėje su nuosėdomis. Lėkštė pašildoma, kad arseno, stibio ir alavo sulfidai ištirptų (tiodruskos). Tirpalas filtruojamas per tą patį filtrą. Neištirpusios vario, bismuto, švino ir kitu sulfidų nuosėdos perplaunamos karštu 2% Na_2S tirpalu. Jei minerale buvo alavo, tad tiodruskų tirpalas toliau nebeanalizuojamas (išpilamas). Jei nėra alavo ir yra stibio, tad tiodruskų tirpalas analizuojamas kaip kobalto sulfidų analizėje (218 psk.). Jei arseno yra mažai, bet daug stibio, tirpalas parūgštinamas druskos rūgštimi. Sb_2S_3 ir As_2S_3 nuosėdos nufiltruojamos ir analizuojamos, kaip antimonite (215 psk.).

220. Tiodruskos (tetraedritas)

Sudėtis: Sb, As, S, Cu, Fe, Zn. Priemaišos: Bi, Sn ir netirpios dalys (Hg, Ag, Mn, Co, Ni).

Mineralas suardomas, sulydžius jį su sieros ir natrio karbonato mišiniu, kaip yra 146 psk. aprašyta bronzos analizėje, valant SnO_2. Sulydyta masė ištirpinama vandenyje. Į tirpalą pereina Sb, As, Sn ir Hg tiodruskos [$Hg(SNa)_2$]. Visi kiti sulfidai nufiltruojami ir ištirpinami azoto rūgštyje. Tirpale sidabras nusėdinamas druskos rūgštimi. AgCl filtrate (parūgštinus HCl) sieros vandeniliu nusėdinami Cu, Bi, Pb ir jų sulfidai analizuojami, kaip kobalto sulfidų analizėje (218 psk.).

Į Sb, As, ir Hg tiodruskų tirpalą pridedama amonio chlorido ir pašildoma:

$$Hg(SNa)_2 + 2NH_4Cl = HgS + (NH_4)_2S + 2NaCl.$$

Gyvsidabrio sulfido nuosėdos nufiltruojamos ir pasveriamos, kaip yra 212 psk. aprašyta. HgS filtratas silpnai parūgštinamas druskos rūgštimi. Išsiskyrusieji sulfidai nufiltruojami, ištirpinami azoto ir sieros rūgštyse ir As, Sb ir Sn nustatomi destiliacijos būdu, kaip yra 168 psk. aprašyta.

Siera nustatoma, sulydžius mineralą su natrio nitrato ir natrio karbonato mišiniu, kaip bulanžerito analizėje (216 psk.) aprašyta.

221. Sieros nustatymas pagal Eška's metodą

Sulfidas kaitinamas oro deguonies įtakoje su MgO ir Na_2CO_3 mišiniu:

$$4FeS + 4Na_2CO_3 + 7O_2 = 2Fe_2O_3 + 4Na_2SO_3 + 4CO_2.$$

Kaitintas mišinys apipilamas vandeniu ir veikiamas bromu, kad susioksiduotų sulfatas:

$$SO_3^{--} + 2Br + H_2O = SO_4^{--} + 2Br^{--} + 2H^+.$$

Nufiltravus neištirpusį MgO, filtratas parūgštinamas ir bromo perteklius redukuojamas alkoholiu:

$$2Br + C_2H_5OH = CH_3CHO + 2Br^- + 2H^+.$$

SO_4^{--} nusėdinamas bario chloridu. Metodas tinka geriau tais atvejais, kuomet sieros yra palyginus nedaug. Jei sieros yra daug, tad kaitinimo metu gali šiek tiek sieros atsipalaiduoti SO_2 pavidalu.

Darbo eiga. Dideliame porceleniniame tiglyje 0,2—0,3 gr kuo smulkiausiai sutrinto mineralo sumaišoma su 3—5 gr Eška's mišinio (1 dalis smulkaus bevandenio Na_2CO_3 ir 2 dalys smulkaus MgO). Sumaišoma plona lazdele arba platinine viela. Viršuje užpilamas nestoras Eška's mišinio sluoksnis. Tiglis šildomas pradžioje atsargiai, o vėliau 2 val kaitinamas pilna degiklio liepsna. Patartina įstatyti tiglį į asbesto lapą, kad jo turinį galima būtų apsaugoti nuo redukuojančio degančių dujų veikimo (žiūr. sieros nustat. 210 psk.). Dvi valandas pakaitinus, tiglio turinys atsargiai sumaišomas. Po to dar dvi-tris val kaitinama, laikas nuo nuo laiko sumaišant. Maišyti reikia kas 15—20 min. Ataušinto tiglio turinys išplaunamas karštu vandeniu į stiklinę. Tirpalan (su nuosėdomis) pripilama 5—7 ml bromo vandens ir uždengta stiklinė dvi valandas šildoma ant vandens tynės. Šildymo metu sutrinami stambesni sušokusių nuosėdų gabaliukai. Nuosėdos nufiltruojamos ir gerai perplaunamos karštu vandeniu. Filtratas parūgštinamas druskos rūgštimi, į jį pridedama 1—2 ml alkoholio ir šildoma, kol pradingsta bromo spalva. Tirpale siera (SO_4^{--}) nustatoma, kaip yra 25 psk. aprašyta.

XXI SKYRIUS

ĮVAIRŪS MINERALAI IR DRUSKOS

222. Gipsas

Sudėtis: CaO, SO_3 ir H_2O. Priemaišos: $Al_2O_3 + Fe_2O_3$, MgO ir netirpios dalys.

Medžiaga ištirpinama prask. druskos rūgštyje ir nufiltruojamos netirpios dalys. Geležis, aliuminis, kalcis ir magnis nusėdinami natrio karbonatu atitinkamų hidroksidų ir karbonatų pavidalu. Sulfatas nusėdinamas bario chloridu suminėtų hidroksidų ir karbonatų parūgštintame filtrate. Geležies, aliuminio, kalcio ir magnio karbonatų ir hidroksidų nufiltruotos nuosėdos ištirpinamos druskos rūgštyje ir analizuojamos, kaip dolomitas (187 psk.). Vanduo nustatomas pagal svorio sumažėjimą, pakaitinus mineralą silpnai raudonoje kaitroje.

Netirpios dalys. 0,4—0,5 gr medžiagos didelėje uždengtoje stiklinėje arba lėkštėje apipilama 250 ml vandens, pridedama 20 ml 2 . N druskos rūgšties ir šildoma arti virimo temperatūros, kol ištirpsta (1—2 val). Karštas tirpalas filtruojamas per be pelenų filtrą ir liekanos pradžioje plaunamos karštu HCl parūgštintu, vėliau grynu, vandeniu. Netirpios dalys kartu su filtru sudeginamos tiglyje ir kaitinamos iki pastovaus svorio.

Ca, Fe, Al ir Mg atskyrimas. Netirpių dalių filtrate dauguma rūgšties neutralinama amoniaku ir pridedamas šviežiai paruošto, karšto natrio karbonato tirpalo perteklius. Stiklinė uždengiama ir 1 val šildoma ant vandens tynės, kad nuosėdos sustambėtų. Po to nuosėdos nufiltruojamos ir perplaunamos šiltu 1% natrio karbonato tirpalu (nuosėdos A).

SO_3 nustatymas. Filtratas parūgštinamas (atsargiai) druskos rūgštimi ir nugarinamas iki 200 ml. Po to nustatomas SO_3 (sulfatas), kaip yra 25 psk. aprašyta.

$Fe_2O_3 + Al_2O_3$, CaO ir MgO nustatymas. Natrio karbonatu nusėdintos ir nufiltruotos nuosėdos (A) iš apversto filtro išplaunamos stiklinėn. Filtras keletą kartų apipilamas pusiau prask. druskos rūgštimi ir gerai perplaunamas karštu vandeniu. Nutekantis iš piltuvėlio skystis surenkamas stiklinėje su suplautomis nuosėdomis. Rūgštis į filtrą pilama lašais, kad nutekėdama į nuosėdas pamažu jas tirpintų. Tuo būdu atsipalaiduojantis iš karbonatų anglies dioksidas netaško tirpalo. Nuosėdoms ištirpus, garinama, kad pasišalintų iš tirpalo anglies dioksidas. Po to $Fe_2O_3 + Al_2O_3$, o taip pat CaO ir MgO nustatomi, kaip dolomito analizėje (187 psk.) aprašyta.

Kadangi kalcio būna paprastai daug, o magnio dažniausiai labai mažai, tad kalcio nusėdinimas oksalatu atliekamas du kartus. Nusėdinama ir nufiltruojama; nuosėdos ištirpinamos druskos rūgštyje ir antrą kartą nusėdinamos kaip geležies ir aliuminio hidroksidai dolomite.

H_2O nustatymas. Porceleniniame tiglyje 0,5—1 gr medžiagos kaitinama silpnai raudonoje kaitroje iki pastovaus svorio. Gipsas, kaitinamas aukštoje temperatūroje, skyla, todėl reikia vengti perkaitinimo. Suminėtu būdu vandens kiekį galima nustatyti tik palyginus gryname gipse. Jei gipsas turi karbonatų (dolomito) priemaišų, tad vanduo nustatomas, kaip yra 134 psk. aprašyta.

223. Ilmenitas

Sudėtis: TiO_2 ir Fe_2O_3. Priemaišos: SiO_2, CaO ir MgO.

Mineralas suardomas, sulydžius jį su natrio karbonatu. Sulydyta masė ištirpinama druskos rūgštyje ir atskiriama silicio rūgštis. Geležis ir titanas nusėdinami amoniaku silicio rūgšties filtrate [$Fe(OH)_3 + TiO(OH)_2$]. Hidroksidų filtrate kalcis nusėdinamas oksalatais, o magnis—fosfatais.

Geležies ir titano hidroksidai ištirpinami druskos rūgštyje ir tirpalan pridedama vynuogių rūgšties, kuri su Fe^{+++} ir Ti^{++++} gamina kompleksinius ionus:

$$[(OH)_3Ti.COO.(CHOH)_2.COO)]^-$$
ir $$[(OH)_2Fe.COO.(CHOH)_2COO]^-$$

Rūgščiame tirpale geležis redukuojama sieros vandeniliu ir tuo būdu suardomas geležies kompleksinis jonas. Po to, tirpalą pašarminus, išsiskiria geležies sulfidas — FeS, o titanas lieka tirpale. Titano tirpale suardoma vynuogių rūgštis, pakaitinus su sieros ir azoto rūgščių mišiniu. Titanas nusėdinamas amoniaku.

Darbo eiga. 0,5–0,8 gr smulkiai sutrinto mineralo sulydoma su natrio karbonatu ir silicio rūgštis atskiriama, kaip silikato analizėje (202 psk.) aprašyta. Likusieji oksidai ($Fe_2O_3 + TiO_2$), pašalinus silicio dioksidą fluoro vandeniliu, sulydomi su kalio pirosulfatu, kaip yra 193 psk. aprašyta. Sulydyta masė ištirpinama sieros rūgštimi parūgštintame vandenyje ir tirpalas prijungiamas prie silicio rūgšties filtrato.

Geležis ir titanas (tirpalo tūris 50—70 ml) nusėdinami amoniaku silicio rūgšties filtrate, kaip yra 35 pk. aprašyta. Hidroksidų filtrate kalcis ir magnis nustatomi kaip gipso analizėje (222 psk.).

Geležies ir titano hidroksidai tiesiog filtre ištirpinami šiltoje, pusiau praskiestoje, druskos rūgštyje. Filtras perplaunamas druskos rūgštimi parūgštintu karštu vandeniu. Į tirpalą pridedama tris kartus tiek vynuogių rūgšties, kiek yra hidroksidų (maždaug). Į šaltą tirpalą (30—50 ml) leidžiamas 15 min sieros vandenilis. Po to tirpalas pašarminamas ir dar 20 min leidžiamas sieros vandenlis. Geležies sulfido nuosėdos nufiltruojamos, perplaunamos 0,5% amonio sulfido tirpalu ir ištirpinamos druskos rūgštyje. Sieros vandeniliui pašalinti tirpalas nugarinamas ir geležis nusėdinama amoniaku, kaip yra 35 psk. aprašyta.

Geležies sulfido filtratas nugarinamas iki mažo tūrio. Tirpalas ataušinamas ir pridedama į jį 3—4 ml konc. sieros rūgšties. Po to kiek galima garinama ant vandens tynės ir kaitinama, kol ima garuoti sieros rūgštis. Kai ataušta, pridedami keli ml rūkstančios azoto rūgšties ir šildoma, kol tirpalas tampa skaidrus. Po to ataušinama, praskiedžiama ir titanas nusėdinamas amoniaku, kaip yra 35 psk. aprašyta.

Pastaba. Geležį galima nustatyti tūrio metodu. Daroma taip: silicio rūgšties filtratas supilamas 200 ml matav. kolbon; paimama pipete 100 ml tirpalo ir nustatoma $Fe_2O_3 + TiO_2$ bendras kiekis, kaip yra 35 psk. aprašyta; hidroksidų filtrate galima nustatyti Ca ir Mg; geležis nutitruojama likusiame matav. kolboje tirpale, kaip yra 194 psk. aprašyta; titanas paimamas iš skirtumo.

224. Volframitas, šeelitas

Sudėtis: WO_3, MnO, FeO ir CaO. Priemaišos: SiO_2, SnO_2, Al_2O_3, CaO ir MgO.

Mineralas sulydomas su natrio karbonatu:

$$CaWO_4 + Na_2CO_3 = Na_2WO_4 + CaO + CO_2.$$

Sylydyta masė ištirpinama azoto rūgštyje ir, garinant su druskos rūgštimi, atskiriamos netirpios volframo ir silicio rūgštys. Nufiltruotos rūgštys kaitinamos ir po to pasveriamas bendras jų oksidų kiekis ($WO_3 + SiO_2$). Silicio dioksidas išvaromas fluoro vandeniliu (SiF_4) ir likusis tiglyje WO_3 pasveriamas. Jei nėra alavo, tad filtratas analizuojamas, kaip paprasto silikato silicio rūgšties filtratas (202 arba 206 psk.). Alavas atskiriamas sieros vandeniliu, kaip yra 43 psk. aprašyta.

Volframo ir silicio nustatymas. Platiniame tiglyje apie 0,8 gr smulkiai sutrintos medžiagos sumaišoma su 4 gr bevandenio smulkaus natrio karbonato. Jei minerale yra alavo, tad į natrio karbonatą pridedama 0,2—0,4 gr natrio nitrato, kad alavas nesiredukuotų iki metalo ir nesugadintų tiglio. Tiglis kaitinamas pradžioje maža liepsna, vėliau jo temperatūra pakeliama tiek, kad masė susilydytų. Sulydyta masė kaitinama 20 min pučiamoje degikliu.

Ataušintas tiglis dedamas lėkštėn ir apipilamas karštu vandeniu. Į uždengtą lėkštę atsargiai lašinama konc. azoto rūgšties, kol visas anglies dioksidas atsipalaiduoja ir tiglio turinys ištirpsta. Tiglis išimamas ir nuplaunamas lėkštėn. Lėkštės turinys išgarinamas sausai. Sausos druskos apipilamos konc. azoto rūgštimi ir, dar kartą sausai išgarinus, 10—15 min pašildomos džiovinimo spintoje prie 110—120°. Lėkštei ataušus, į ją įpilama 2 ml konc. druskos rūgšties, 30 ml karšto vandens ir maišoma, kol tirpios druskos ištirpsta. Po to paliekama 1—2 val nusistoti. Volframo ir silicio rūgščių nuosėdos nufiltruojamos ir perplaunamos druskos rūgštimi parūgštintu vandeniu. Filtratas dar kartą sausai išgarinamas. Liekanos ištirpinamos druskos rūgštyje ir volframo ir silicio rūgščių likučiai nufiltruojami, kaip ir pirmąjį kartą.

Abudu filtrai išdžiovinami. Nuosėdos atsargiai iškratomos ant laikrodžio stiklo. Filtrai sudeginami platiniame tiglyje ir, sudėjus į tiglį nuosėdas, visa tai kaitinama iki pastovaus svorio. Pa-

tartina kaitinti elektros krosnyje, nes degančios dujos redukuoja volframo trioksidą. Šitaip nustatomas $WO_3 + SiO_2$ bendras kiekis. Pasvertos tiglyje nuosėdos du kartus išgarinamos su 4 ml HF ir keliais lašais konc. H_2SO_4 ir vėl kaitinamos iki pastovaus svorio. WO_3 kiekis pasveriamas, o SiO_2 kiekis apskaičiuojamas iš skirtumo.

225. Franklinitas, cinkitas

Sudėtis: Fe_2O_3, ZnO, MnO ir netirpios dalys.

Mineralas ištirpinamas druskos rūgštyje ir atskiriamos netirpios dalys. Geležis atskiriama acetato metodu, kaip geležies špato analizėje (192 psk.). Sujungti bazinio geležies acetato ir geležies hidroksido filtratai nugarinami ir pašarminami amoniaku. Cinkas ir manganas nusėdinami sieros vandeniliu (kartu), kaip yra 46 ir 47 psk. aprašyta. MnS + ZnS + HgS nuosėdos kaitinamos, kol sudega filtras ir išgaruoja gyvsidabris. Ataušinto tiglio turinys ištirpinamas druskos rūgštyje. Cinkas nusėdinamas sieros vandeniliu rodano rūgštimi parūgštintame, o manganas — amoniakiniame tirpale.

Darbo eiga. 0,4—0,5 gr mineralo apipilama 10 ml pusiau praskiesta druskos rūgštimi ir šildoma, kol ištirpsta. Tirpalas praskiedžiamas iki 30 ml. Netirpios dalys nufiltruojamos ir perplaunamos HCl parūgštintu, karštu vandeniu. Filtras su nuosėdomis išdžiovinamas, sudeginamas ir kaitinamas iki pastovaus svorio.

Geležiai suoksiduoti į filtratą pridedama 2—3 ml 30% H_2O_2 tirpalo ir pašildoma. Tirpalas neutralinamas natrio karbonatu. Geležis atskiriama (acetato metodu) ir nustatoma, kaip yra 192 arba 195 psk. aprašyta.

Abu filtratai sujungiami ir pašarminami amoniaku. Manganas ir cinkas nusėdinami gautame tirpale, kaip yra 46 ir 47 psk. aprašyta. Jei minerale yra kalcio ir magnio, tad jie nustatomi sulfidų filtrate, kaip dolomito analizėje (187 psk.). Sulfidų nuosėdos išdžiovinamos ir sudeginamos švariame, nesvertame porceleniniame tiglyje. Ataušintas tiglis dedamas į stiklinę, apipilamas pusiau praskiesta druskos rūgštimi ir šildomas, kol kaitintos nuosėdos ištirpsta. Tiglis išimamas iš tirpalo ir karštu vandeniu nuplaunamas stiklinėn.

Tirpalas praskiedžiamas iki 50 ml, maišomas ir neutralinamas natrio karbonato tirpalu. Natrio karbonato tirpalas lašinamas, kol pasirodąs drumstumas nebepradingsta. Drumstumui pašalinti įla-

šinami keli lašai prask. HCl ir gerai sumaišoma. Neutralintas tirpalas praskiedžiamas iki 80—90 ml, į jį įlašinama 10—15 lašų 2 . N druskos rūgšties ir pridedama 10 ml 17% amonio rodanido. Po to pašildoma iki 70° ir leidžiamas H_2S. Kai nebesigamina daugiau ZnS nuosėdų, tirpalas paliekamas šiltoje vietoje (ant tynės) nusistoti, kol nuosėdos visiškai nusėda stiklinės dugne. Cinko sulfido nuosėdos nufiltruojamos, perplaunamos 2% amonio rodanido tirpalu, prisotintu sieros vandeniliu, išdžiovinamos, sudeginamos ir kaitinamos iki pastovaus svorio (ZnO).

Cinko sulfido filtratas pašarminamas amoniaku ir manganas jame nustatomas, kaip yra 46 psk. aprašyta.

P a s t a b a. Čia aprašytas cinko atskyrimas nuo mangano tinka cinkui atskirti nuo nikelio ir kobalto. Kobaltas šiek tiek užteršia ZnS nuosėdas, todėl, esant kobaltui, cinko sulfido nuosėdos ištirpinamos ir antrą kartą tokiu pat būdu nusėdinamos (išvalomos).

226. Žemės šarminių metalų atskyrimas. Bario ir stroncio mineralai ir druskos

Šių metalų atskyrimo tikslūs metodai nėra žinomi. To priežastis yra jų junginių savybių didelis panašumas. Dažnai pavyksta juos ir neblogai atskirti, bet ir tai tik turint galvoje, kad įvairios paklaidos vienos kitas anuliuoja. Atskyrimo sėkmingumas pareina nuo turimų junginių sudėties. Tam tikslui geriausiai tinka chloridai ir nitratai. Suprantama, kad analizuojamoje medžiagoje turi nebūti taip pat ir kitų metalų.

Baris atskiriamas chromato pavidalu, nes $BaCrO_4$ tirpingumas yra žymiai mažesnis, negu stroncio ir kalcio chromatų tirpingumas. Stroncio atskyrimas nuo kalcio paremtas tuo, kad bevandenis stroncio nitratas netirpsta, o kalcio nitratas tirpsta alkoholio ir eterio mišinyje.

Baris pasveriamas chromato o stroncis — sulfato pavidalu.

A t s k y r i m a s n u o k i t ų m e t a l ų. Jei analizuojamoji medžiaga turi sulfatų, tad 0,5—0,8 gr smulkiai sutrintos medžiagos platininiame tiglyje sumaišoma su 3—5 gr bevandenio natrio karbonato. Mišinio paviršius apipilamas natrio karbonato sluoksniu. Pradžioje šildoma palengva, o vėliau temperatūra pakeliama tiek, kad masė susilydytų (žiūr. 202 psk.):

$$BaSO_4 + Na_2CO_3 = BaCO_3 + Na_2SO_4.$$

Lydymas tęsiamas 30—40 min ir laikas nuo laiko pajudinamas tiglis, kad lydoma masė geriau susimaišytų. Tiglis ataušomas, įdedamas į stiklinę su karštu vandeniu ir šildomas, kol tirpios druskos ištirpsta. Nuosėdose lieka netirpūs karbonatai, o tirpale — natrio karbonatas, silikatas ir sulfatas. Nuosėdos nufiltruojamos ir perplaunamos karštu, prask. natrio karbonato tirpalu.

Silicio rūgštį tirpale galima nustatyti, kaip tirpstančiame silikate (199 psk.). Silicio rūgšties filtrate sulfatai nustatomi, kaip yra 25 psk. aprašyta.

Likusios filtre perplautos karbonatų nuosėdos suplaunamos į lėkštelę arba į stiklinę. Į filtrą įpilama konc. druskos rūgšties. Ji surenkama inde su nuosėdomis. Filtras perplaunamas prask. druskos rūgštimi ir vandeniu. Gautame tirpale geležis ir aliuminis nusėdinami amonioku (du kartus), kaip dolomito analizėje (187 psk.). Jei hidroksidų filtrate yra tik baris, tad jis nusėdinamas, kaip yra 26 psk. aprašyta. Magnis nustatomas bario sulfato filtrate (30 psk.).

Jei yra tik stroncis, tad jis nusėdinamas natrio karbonatu, ir tirpalas su nuosėdomis šildomas visą valandą. Stroncio karbonato nuosėdos nufiltruojamos, perplaunamos karštu, prask. amonio karbonato tirpalu ir ištirpinamos filtre, druskos rūgšties truputyje. Filtras perplaunamas vandeniu. Gautame tirpale stroncis nusėdinamas sieros rūgštimi ($SrSO_4$). Nuosėdų tirpingumui sumažinti pridedama tiek alkoholio, kad tirpale būtų 50% C_2H_5OH. Po kelių valandų nuosėdos nufiltruojamos, perplaunamos pusiau praskiestu alkoholiu, sudeginamos, kaip bario sulfatas, ir pasveriamos ($SrSO_4$). Magnis nustatomas stroncio sulfato filtrate (30 psk.).

Jei yra visi trys žemės šarminiai metalai, tad amoniakinis geležies ir aliuminio hidroksidų filtratas nugarinamas iki 80 ml. Žemės šarminiai metalai karštame tirpale nusėdinami nedideliu amonio karbonato pertekliumi. Tirpalas su nuosėdomis šildomas keletą valandų. Nuosėdos nufiltruojamos ir perplaunamos vandeniu su amoniako trupučiu. Magnis nustatomas filtrate, kaip yra 30 psk. aprašyta.

Bario atskyrimas nuo stroncio ir kalcio. Karbonatų nuosėdos suplaunamos iš filtro į stiklinę. Likusios filtre nuosėdos ištirpinamos pusiau prask. drusk. rūgšties truputyje. Filtras perplaunamas vandeniu ir tirpalas surenkamas į stiklinę su karbonatų nuosėdomis. Nuosėdoms ištirpus, pridedama porą

lašų metiloranžo ir tirpalas neutralinamas amoniaku. Po to pridedama 10—20 ml 30% amonio acetato ir vienas lašas acto rūgšties tirpalo. Į užvirintą tirpalą lašinamas 10% amonio bichromatas, kol visas baris nusėda. Po to paliekama ataušti; po valandos nufiltruojama ir plaunama 0,6% amonio acetato tirpalu, kol iš piltuvėlio ištekąs filtratas tampa beveik bespalvis. Nuosėdos ištirpinamos karštoje, prask. azoto rūgštyje. Tirpalas neutralinamas amoniaku, kol nebeišnyksta atsiradęs drumstumas. Po to pridedama 10—20 ml 30% amonio acetato ir pavirinama. Po dviejų valandų nuosėdos nufiltruojamos per porceleninį filtravimo tiglį ir perplaunamos, kaip ir pirmą kartą. Bario chromato — $BaCrO_4$ nuosėdos kaitinamos raudonoje kaitroje. Jei sujungtus $BaCrO_4$ filtratus 20 min pavirinus, neatsiranda daugiau nuosėdų, tad reiškia, kad bario tirpale nebėra, ir tirpalas panaudojamas stronciui ir kalciui nustatyti. Eventualiai atsiradusios nuosėdos nufiltruojamos ir prijungiamos prie atskirto $BaCrO_4$.

Skaidrūs bario chromato filtratai parūgštinami azoto rūgštimi ir nugarinami iki 100 ml. Tirpalas pašarminamas amoniaku ir stroncis bei kalcis nusėdinami amonio karbonatu ir nufiltruojami, kaip aukščiau aprašyta. Į karbonatų nuosėdas patenka šiek tiek chromato. Chromatas suardomas, ištirpinus nuosėdas azoto rūgštyje ir pridėjus truputį hidroperoksido, kuris chromatą redukuoja:

$$2CrO_4^{--} + 3H_2O_2 + 22H^+ = 2Cr^{+++} + 14H_2O.$$

Chromas išskiriamas tirpale, nusėdinus jį amoniaku (36 psk.). Kalcis ir stroncis nusėdinami amoniaku ir amonio karbonatu chromo hidroksido — $Cr(OH)_3$ filtrate, kaip aukščiau aprašyta. Jei nėra stroncio, tad nufiltruotos nuosėdos kaitinamos ir pasveriamos (CaO):

$$CaCO_3 = CaO + CO_2.$$

S t r o n c i o a t s k y r i m a s n u o k a l c i o. Karbonatai kartu su filtru sudeginami tiglyje. Tiglio turinys supilamas į 20—25 ml kolbutę. Tiglis išplaunamas azoto rūgštimi, kuri supilama į kolbutę prie nuosėdų. Nuosėdoms ištirpus, kolbutės turinys sausai išgarinamas. Galima garinti oro arba smėlio tynėje prie 130°, pučiant į kolbutę orą (pustuvas). Vanduo iš nitratų pašalinamas, išdžiovinus druskas džiovinimo spintoje prie 150—160°. Sausos druskos stikline lazdele sutrinamos ir sumaišomos su keliais ml alkoholio. Užkimšta kolbutė paliekama 2 val stovėti. Po to pride-

dama antrą tiek eterio ir paliekama kitai dienai. Neištirpusios stroncio nitrato nuosėdos nufiltruojamos per filtravimo tiglį ir perplaunamos alkoholio ir eterio mišiniu. Filtratas išgarinamas, liekanos ištirpinamos druskos rūgštyje ir kalcis tirpale nustatomas, kaip yra 28 psk. aprašyta. Tiglio turinys ištirpinamas vandenyje (vanduo filtruojamas) ir pridedama truputis sieros rūgšties. Tirpalas pusiau praskiedžiamas alkoholiu. Stroncio sulfatas po 12 val nufiltruojamas ir perplaunamas 50% alkoholiu. Filtras su nuosėdomis sudeginamas ir visa tai kaitinama raudonoje kaitroje ($SrSO_4$).

227. Halogenų atskyrimas. Halogenidų mišiniai

Chlorą, bromą ir jodą galima nustatyti mišinyje, pasinaudojus nevienodu halogenidų palinkimu oksiduotis. Lengviausiai oksiduojasi jodidai, o sunkiausiai — chloridai. Jodas atskiriamas, suoksidavus arsenatais jodo vandenilį iki jodo:

$$AsO_4^{---} + 2HJ = AsO_3^{---} + H_2O + J_2.$$

Atsipalaidavęs jodas nudestiliuojamas į kalio jodido tirpalą (KJ_3) ir nutitruojamas tiosulfatu.

Bromidai oksiduojami chromatais:

$$Cr_2O_7^{--} + 4H_2SO_4 + 6HBr = \\ = Cr_2(SO_4)_3 + 7H_2O + 3Br_2 + SO_4^{--}.$$

Bromas taip pat nudestiliuojamas į kalio jodido tirpalą:

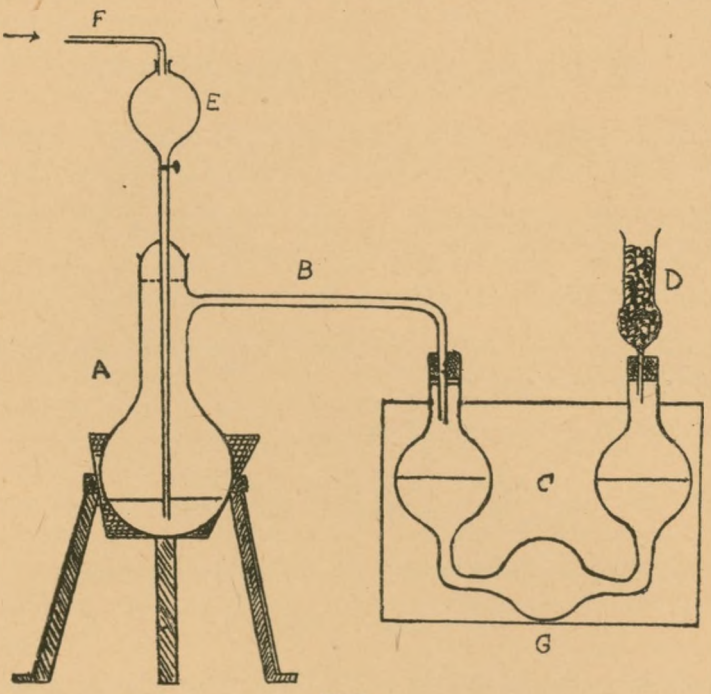
$$Br_2 + 2KJ = 2KBr + J_2.$$

Atsipalaidavęs ekvivalentinis jodo kiekis nutitruojamas tiosulfatu. Chloridas, atskyrus jodą ir bromą, nusėdinamas sidabro nitratu.

Jodui ir bromui atskirti reikiamas aparatas pavaizduotas 57 fig. 300—400 ml talpos destiliavimo kolba A. Iš kolbos einąs vamzdelis B įleistas į Peligot'o indą C su 10% kalio jodido tirpalu. Indas C įstatytas į indą G su šaltu vandeniu. Antroji Peligot'o indo šaka uždaryta džiovinimo vamzdeliu, pripildomu stiklinių šratų, suvilgytų kalio jodido tirpalu. Kolba A uždaryta šlifu su įstatytu jame lašinamuoju piltuvėliu E. Piltuvėlio vamzdelis beveik siekia kolbos dugną. Į piltuvėlio kamštį įstatomas vamzdelis vandens

garams leisti. Garai pagaminami užvirinus vandenį kitoje kolboje arba tam tikroje varinėje vandens garų tynėje.

Jodo nustatymas. 0,4—0,5 gr analizuojamos medžiagos pasveriama kolboje A, pridedama apie 2 gr kalio dihidro arsenato — KH_2AsO_4 ir 100 ml vandens. Surinkus 57 fig. pavaizduotą aparatūrą, pridedama lašinamuoju piltuvėliu kolbon A 20—25 ml pusiau prask. sieros rūgšties. Kolba A palengva šildoma ir vamzdeliu F leidžiama silpna vandens garų srovė. Iš kolbos A perdestiliuojama ne daugiau kaip pusė skysčio; tai daroma tam, kad nepra-



57 fig.

dėtų atsipalaiduoti ir destiliuotis bromas. Nustojus destiliuotis violetiniams jodo garams, dar šiek tiek pašildoma ir po to sulaikoma garų srovė. Peligot'o indas atjungiamas, indas D perplaunamas vandeniu ir tirpale esantis jodas nutitruojamas natrio tiosulfato tirpalu (105 psk.).

Bromo nustatymas. Kolbai A ataušus, Peligot'o vamzdelis iš naujo paruošiamas ir kolbon įpilama 10 gr kalio bichromato, ištirpinto 50 ml vandens. Po to pridedama apie 200 ml van-

dens ir bromas nudestiliuojamas aprašytu būdu. Čia leidžiama stipresnė vandens garų srovė. Nustojus rudiems bromo garams destiliuotis, šildoma dar bent 15 min. Bromo atpalaiduotas jodas Peligot'o inde nutitruojamas tiosulfato tirpalu (105 psk.).

Chloro nustatymas. Kolboje A likęs tirpalas praskiedžiamas iki 400—500 ml ir stipriai parūgštinamas azoto rūgštimi. Chloras nusėdinamas mažu sidabro nitrato pertekliumi (38 psk.). Jei pašildžius tirpalą atsiranda spalvotų sidabro chromato — Ag_2CrO_4 nuosėdų, tad pridedama daugiau azoto rūgšties, kad ištirptų sidabro chromatas.

XXII SKYRIUS

ĮVAIRIOS MEDŽIAGOS

228. Vandens analizė

Visiškai gryno vandens gamtoje nėra. Vandens cheminė sudėtis pareina nuo jo atsiradimo vietos ir būdo. Dėl tos priežasties lietaus, upių, dirvožemio ir jūrų vanduo dažnai turi labai skirtingą sudėtį. Įvairiems tikslams skiriamam vandeniui statomi nevienodi reikalavimai. Vandens tinkamumo ar netinkamumo įvairiems reikalams klausimą gali išspręsti tik cheminė analizė. Suprantama, kad bakteriologinis vandens tyrimas kartais esti taip pat labai svarbus.

Vandenį charakterizuoja ištirpusios jame medžiagos, kurių tarpe vyrauja kalcio ir magnio druskos, sudarančios, vadinamąjį, vandens kietumą. Tie du metalai esti vandenyje hidrokarbonatų, sulfatų ir chloridų pavidalu. Vandenį pavirinus, hidrokarbonatai suskyla ir išsiskiria:

$$Ca(HCO_3)_2 = CaCO_3 + CO_2 + H_2O.$$

Dėl to hidrokarbonatinis, dažnai vadinamas tiesiog karbonatiniu, kietumas vadinamas pašalinamuoju, o chloridinis ir sulfatinis — nuolatiniu kietumu. Nuolatinis ir pašalinamasis kietumas sudaro bendrąjį vandens kietumą. Kietumas matuojamas laipsniais. 10 mg CaO arba jam ekvivalentinis MgO kiekis litre vandens vadinamas vokišku kietumo laipsniu. Kietas vanduo, vartojamas skalbimui, reikalauja daug daugiau muilo, negu minkštas; be to, jis greičiau užteršia garo katilus, nes išgaravęs palieka daug netirpių ir sunkiai pašalinamų nuosėdų. Del to suprantama, kad vandens kietumo nustatymas yra labai svarbus veiksnys. Apie vandens kietu-

Vandens sudėtis

Vanduo	mg vienam litre												Kietumas		
	Sausų liekanų	SiO_2	CaO	MgO	Fe_2O_3 Al_2O_3	KCl NaCl	SO_3	Cl	N_2O_5	N_2O_3	NH_3	CO_2	Pastovus	Pašalinamas	Bendras
Neries prie Eigulių	225,2	4,8	63,6	29,1	12,7			11,2				81,5			10,4
Nemuno prie Petrašiūnų	227,0	12,0	86,2	28,0	4,8			6,4				175,4			12,6
Utenos stoties vandentiekio	261,3	11,2	86,8	22,9		35,9						228,1	4,89	6,9	11,8
„Ragučio“ Kaune	1356,0	20,0	269,6	100,4	27,6	321,8	232,2	203,0	1,97	0,23	1,48	352,0			41,0
Telšių ežero								6,2					4,0	1,9	5,9
Birštono šaltinio „Birutė“	663,5	11,2	179,2	55,2		184,4	29,2	98,6				392,3			25,6
Psichiatr. ligoninės Kalvarijoje	314,0	21,0	121,0	23,4		32,3	14,2	2,4				252,8			15,4
Virdulių ežero ties Radviliškiu	254,4	11,8	81,4	29,3	2,0	20,6	5,9	3,7				209,2	9,0	3,2	12,2
Kleboniškio šulinio ties Kaunu	239,0						5,5	17,3					1,0	10,1	11,1

19 lent.

mo didumą šiokių tokių nurodymų duoda sausų liekanų kiekio nustatymas.

Kai kurios pramonės šakos, pav., sviesto gamyba, reikalauja vandens be geležies druskų, atsiliepiančių pieno produktų skoniui. Gėrimui vartojamas vanduo pageidaujamas be azoto junginių (NH_3, NO_3^-, NO_2^-), rodančių vandenyje vykstantį puvimo procesą, kuriame dalyvauja mikroorganizmai. Todėl geležies ir azoto junginių nustatymas vandenyje taip pat yra svarbus. Be jau suminėtų elementų, vandenyje esti silicio rūgšties ir šarminių metalų druskų. Tatai daro vandens analizę panašia silikatų analizei. Vandenyje neretai esti ir organinių medžiagų. Apie jų kiekį sprendžiama iš suvartoto permanganato kiekio, jas suoksidavus.

Į randamą gamtoje vandenį tenka žiūrėti, kaip į labai praskiestą tirpalą. Nustatomų medžiagų kiekiai esti maži, todėl vandens analizėje plačiai naudojamasi kolorimetriniais metodais. Analizės duomenys išreiškiami miligramų kiekiu vandens litre.

Jei atliekama pilna vandens analizė, tad yra pravartu patikrinti, ar gautieji duomenys pakankamai yra tikslūs. Tam tikslui apskaičiuojami nustatytų kationų ir anionų miligram-ekvivalentų kiekiai vandens litre. Kationų miligram-ekvvalentų suma turi prilygti anionų miligram-ekvivalentų sumai 1—2% gręžtumu. Apskaičiavimo pavyzdį rodo 19-oji lentelė.

Vandens analizės duomenų patikrinimas

Nustatyta	1000 ml vandens mg	Ekvival. svoris	Santikis mg su ekviv. svoriu	Apskaič. anionų ir kationų miligr.-ekviv. suma
Ca^{++}	119,8	20,0	5,99	12,19
Mg^{++}	32,6	12,2	2,67	
Na^{+}	42,5	23,0	1,85	
K^{+}	65,6	39,1	1,68	
HCO_3^-	468,5	61,0	7,68	12,28
SO_4^{--}	93,0	48,0	1,94	
Cl^-	40,2	35,5	1,13	
NO_3^-	94,8	62,0	1,53	

' 20 lent.

Sausos liekanos. Platininėje arba stiklinėje 100—200 ml talpos lėkštėje išgarinama sausai ant vandens tynės 250—1000 ml vandens. Lėkštė su sausom liekanom švariai nušluostoma ir džiovinimo spintoje prie 100° išdžiovinama iki pastovaus svorio. Gautasis svoris išreiškiamas miligramais vandens litre.

Sausas liekanas sudaro visos organinės ir neorganinės nelakios medžiagos. Kai kurios druskos čia pasveriamos su kristalizaciniu vandeniu. Dėl tos priežasties džiovinama kartais ne prie 100°, bet prie 140° arba net 180°. Iš sausų kaitinamų liekanų pasireiškimo galima spręsti apie organinių medžiagų kiekį ir net rūšį. Daroma taip: pasvertos platininėje lėkštėje sausos liekanos kaitinamos pilna degiklio liepsna; jei jose yra daug organinių medžiagų, tad jos tampa rudos arba net pajuosta, o jei organinių medžiagų tėra nedaug, tai jos tik pagelsta; degdamos augalų kilmės organinės medžiagos skleidžia silpną kvapą, o gyvulių kilmės medžiagos paprastai turi azoto ir skleidžia stiprų svylančio rago arba plaukų kvapą.

SiO_2, $Al_2O_3 + Fe_2O_3$, CaO ir MgO. 1—3 litrai vandens parūgštinama 5—10 ml konc. druskos rūgšties ir 200—500 ml talpos lėkštėje sausai išgarinama. Visi oksidai nustatomi, kaip silikato analizėje (199 psk.) yra aprašyta. Gauti arba apskaičiuoti (MgO) oksidų svoriai išreiškiami miligramais vandens litre.

Geležis. Geležis būna vandenyje paprastai hidrokarbonato — $Fe(HCO_3)_2$, t. y. dvivalenčių jonų pavidalu. Oro deguonis oksiduoja ir išskiria iš vandens geležį kaip hidroksidą:

$$2H_2O + 4Fe(HCO_2)_3 + O_2 = 4Fe(OH)_3 + 8CO_2.$$

Dėl tos priežasties tiriamojo vandens laikomuose pavyzdžiuose geležis būna nuosėdose, kurias prieš nustatymą reikia ištirpinti.

Geležis nustatoma dažniausiai kolorimetriškai. 100—1000 ml tiriamo vandens kartu su jame esančiomis nuosėdomis parūgštinama keliais ml druskos rūgšties; po to, organinėms medžiagoms suoksiduoti pridedama 0,1—0,2 gr kalio chlorato, ir sausai išgarinama. Liekanos tirpinamas druskos rūgštimi parūgštintame destil. vandenyje ir nufiltruojamos neištirpusios dalys. Tirpale nustatoma geležis kolorimetriškai, kaip yra 121—123 psk. aprašyta. Jei yra, palyginamai, daug geležies, tad ji nustatoma tūrio metodais, kaip 98 arba 194 psk. yra aprašyta.

N a t r i s i r k a l i s. 200—1000 ml vandens platininėje lėkštėje nugarinama iki 50 ml ir pridedama 0,5 gr bario hidroksido. Tirpalas sausai išgarinamas ir visa tai atsargiai kaitinama, kad sudegtų organinės medžiagos. Bario hidroksidas nusėdina sulfatą ($BaSO_4$) ir magnį [$Mg(OH)_2$]. Pakaitintos nuosėdos apipilamos 30 ml karšto vandens. Po to pašildoma, nufiltruojama ir perplaunama karštu vandeniu. Filtrate esti šarminiai metalai, baris ir kalcis. Baris ir kalcis atskiriami amonio karbonatu ir eventualiai oksalatu ir nustatomi kalis ir natris, kaip silikato analizėje (199, 201 ir 202 psk.).

S u l f a t a i. 200—300 ml vandens parūgštinama druskos rūgštimi ir nustatomi sulfatai, kaip yra 25 psk. aprašyta. Jei vandenyje tėra nedaug sulfatų, tad nustatymui paimama 500—1000 ml vandens, parūgštinama druskos rūgštimi ir nugarinama iki 200 ml. Eventualiai išsiskyrusios nuosėdos nufiltruojamos ir filtrate nustatomas sulfatas.

CO_2 tirpingumas (viename litre)
(tūris redukuotas prie 0° ir 760 mm spaudimo)

Temper.	CO_2 ml	CO_2 gr	Temper.	CO_4 ml	CO_2 gr
0°	1701	3,363	16°	961	1,899
1°	1639	3,241	17°	930	1,838
2°	1579	3,122	18°	901	1,782
3°	1521	3,007	19°	875	1,729
4°	1465	2,897	20°	849	1,678
5°	1412	2,731	21°	822	1,626
6°	1361	2,690	22°	797	1,575
7°	1311	2,592	23°	773	1,528
8°	1264	2,498	24°	750	1,483
9°	1217	2,407	25°	729	1,440
10°	1174	2,320	26°	707	1,397
11°	1134	2,242	27°	687	1,358
12°	1097	2,168	28°	668	1,321
13°	1060	2,096	29°	651	1,287
14°	1026	2,028	30°	634	1,253
15°	992	1,961	31°	618	1,221

21 lent.

Chloridai. Chloro ionai nutitruojami 200—300 ml vandens Mohr'o metodu, kaip yra 115 psk. aprašyta.

Amoniakas. Amoniakas nustatomas kolorimetriškai 100 ml vandens, kaip yra 128 psk. aprašyta.

Nitratai. Jei vanduo turi 2—20 mg N_2O_5 litre, tad nitratai nustatomi, kaip yra 129 psk. aprašyta. Jei nitratų yra daug, tad tiriamas vanduo prieš analizę atitinkamai praskiedžiamas.

Nitritai. Tiriamo vandens paimama tiek, kad jame būtų 0,05—0,2 mg N_2O_3 ir nustatomi nitritai, kaip yra 130 psk. aprašyta.

Karbonatai. Anglies dioksidas žymiai tirpsta vandenyje. Jo tirpingumas pareina nuo temperatūros ir spaudimo.

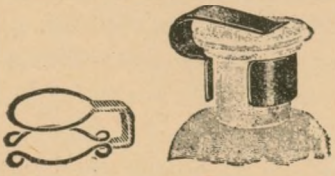
Gamtoje esantis vanduo turi paprastai nedidelį kiekį ištirpusio anglies dioksido. Didesni anglies dioksido kiekiai esti vandenyje hidrokarbonatų pavidalu. Kadangi hidrokarbonatai lengvai atpalaiduoja pusę anglies dioksido ir virsta karbonatais, tad anglies dioksidas vandenyje skirstomas į laisvą arba palaidą ir prijungtą. Laisvas anglies dioksidas gali tirpinti karbonatus:

$$CO_2 + H_2O + CaCO_3 = Ca(HCO_3)_2.$$

Toksai vanduo tirpiną betoną ir, veikiant oro deguoniui, skatina geležies ir kitų metalų rūdijimo (korozijos) procesą. Taip pasireiškiantis anglies dioksidas vadinamas agresyviu. Ne visas laisvas CO_2 yra agresyvus, nes tam tikra jo dalis yra pusiausvyroje su hidrokarbonatais, t. y. tam tikras laisvo CO_2 kiekis negali pasireikšti kaip agresyvus, nes jis yra reikalingas tam, kad hidrokarbonatai liktų tirpale:

$$CO_2 + H_2O + CaCO_3 \rightleftarrows Ca^{++} + 2HCO_3^-.$$

Dėl tos priežasties svarbiau yra žinoti agresyvaus, negu laisvo CO_2 kiekį. Suprantama, kad agresyvaus CO_2 kiekis esti mažesnis, negu laisvo (palaido) arba neprijungto.



58 fig.

Laisvas CO_2. Nustatymui reikalingas vanduo laikomas tam tikruose matavimo induose. Indai užkimšti pritrintu ir užspaustu kamščiu (58 fig.). Analizuojamo vandens turi būti viršum žymės.

Reikiamas natrio karbonato (ir fenolftaleino) tirpalas paruošiamas taip: 4,818 gr išdžiovinto prie 160—180° iki pastovaus

svorio bevandenio natrio karbonato ištirpinama matavimo kolboje 1000 ml vandens; 1 ml tirpalo atitinka 2 mg CO_2.

Fenolftaleino tirpalas paruošiamas taip: į 1% alkoholinį fenolftaleino tirpalą lašinamas prask. natrio šarmų tirpalas, kol atsiranda nebeišnykstanti rausva spalva.

Nustatymas remiasi reakcija:

$$Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O = 2NaHCO_3.$$

Natrio karbonato perteklius nudažo fenolftaleiną ir tuo parodo ekvivalentinį tašką.

Indas su vandeniu atkemšamas ir kiek galima greičiau nusiurbiamas pipete vandens perteklius. Inde paliekama lygiai 100 ml vandens. Į vandenį pridedama 1 ml neutralinto fenolftaleino ir lašinamas natrio karbonato tirpalas, kol atsiranda net po 5 min nebepradingstanti rausva spalva. Indas su vandeniu titravimo metu atsargiai judinamas, kad vanduo suktųsi ir maišytųsi. Antrame inde esantis vanduo titruojamas tokiu pat būdu, tik pirmą kartą suvartotas karbonato tirpalo kiekis supilamas iš karto ir jau po to baigiama titruoti. Antrojo ir eventualiai trečiojo titravimo duomenys yra tikslesni, negu pirmojo, nes, pirmą kartą titravimui užsitęsus, CO_2 dalis gali atsipalaiduoti ir pasišalinti. Titravimo duomenys nėra galutini, nes CO_2 dalis negali reaguoti su natrio karbonatu (pusiausvyra su hidrokarbonatais). Suvartoto karbonato tirpalo kiekis pataisomas pareinami nuo pašalinamo (karbonatinio) kietumo iš 22 lentelės.

CO_2 titravimo pataisos

Pašalinamas kietumas	Na_2CO_3 tirpalo suvartata		
	1 ml	3 ml	5 ml
	P a t a i s o s		
0°	+0,1 ml	+0,2 ml	+0,3 ml
10°	+0,2 „	+0,3 „	+0,4 „
15°	+0,4 „	+0,5 „	+0,6 „
20°	+0,5 „	+0,6 „	+0,7 „
25°	+0,6 „	+0,7 „	+0,8 „
30°	+0,8 „	+0,9 „	+1,0 „
35°	+0,9 „	+1,0 „	+1,1 „
40°	+1,0 „	+1,1 „	+1,2 „

22 lent.

Karbonatinis CO_2. Hidrokarbonatai titruojasi stipria rūgštimi su indikatoriumi metiloranžu:

$$Ca(HCO_3)_2 + 2HCl = CaCl_2 + 2H_2O + 2CO_2.$$

Titravimui geriausiai tinka druskos rūgštis. Didesni indikatoriaus kiekiai yra nepageidaujami.

Į 100 ml vandens įlašinami 1—2 lašai metiloranžo (1 : 1000) ir titruojama N/10 druskos rūgštimi iki rausvos spalvos. Suvartotą rūgšties ml kiekį padauginus iš 44, gaunamas karbonatinio CO_2 mg kiekis litre vandens.

Laisvo ir karbonatinio CO_2 kiekių suma yra bendras anglies dioksido kiekis.

Bendras CO_2 kiekis. Hidrokarbonatai reaguoja su druskos rūgštimi:

$$HCO_3^- + HCl = H_2O + CO_2 + Cl^-.$$

Atsipalaidavęs CO_2 išstumiamas iš vandens vandeniliu, absorbuojamas šarmais arba natrio kalkėmis ir pasveriamas. Vandenilis gaminamas tame pačiame vandenyje, reaguojant cinkui su druskos rūgštimi.

Į 500 ml tiriamo vandens inde A (59 fig.) įdedama 20 gr cinko gabaliukų. Indas užkemšamas guminiu kamščiu su įstatytu jame 70 ml talpos indu B, į kurį įstatomas taip pat per kamštį piltuvėlis C. Indas B sujungtas su kalcio chlorido vamzdeliu D ir pastarasis su KOH tirpalo (2 dalys KOH + 3 dalys H_2O) indu E, uždarytu natrio kalkių vamzdeliu F (žiūr. 133 psk.). Kalio šarmų tirpalo vietoje galima naudotis natrio kalkių vamzdeliu.

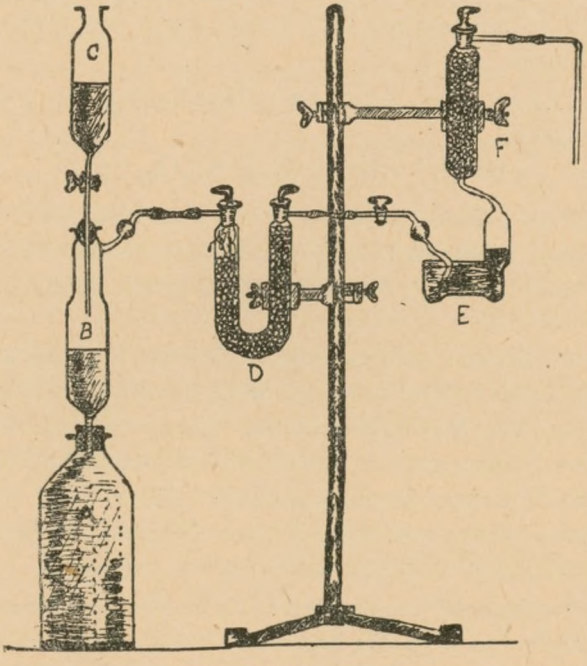
Surinkus aparatą ir pasvėrus indą E, pilama piltuvėliu C 18% druskos rūgštis su trupučiu kadmio sulfato. Kadmis nusėdina sulfidus ir neleidžia atsipalaiduoti sieros vandeniliui. Rūgšties supilama apie 50 ml. Vandenilis per tris valandas visiškai išstumia anglies dioksidą, kurį absorbuoja šarmai inde E. Indo svorio padidėjimas ir yra CO_2 kiekis.

Agresyvus CO_2. Į tiriamą vandenį dedamas marmuras, kurį tirpina agresyvus anglies dioksidas:

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O = Ca(HCO_3)_2.$$

Padidėjęs vandenyje hidrokarbonatų kiekis yra ekvivalentinis agresyvaus CO_2 kiekiui.

100 ml vandens nutitruojama N/10 druskos rūgštimi su indikatoriumi metiloranžu (a). Keletas indų po 500 ml pripildomi tiriamo vandens, įdedama keletas gramų smulkiai sutrinto marmuro, užkemšama ir laikoma kambario temperatūroje (geriau ten, kame yra tiriamas vanduo). Visi indai laikas nuo laiko supurtomi, kad marmuras susimaišytu su vandeniu. Po trijų dienų iš vieno indo paimama pipete 100 ml skaidraus vandens ir nutitruojama kaip pirmą kartą (b). Antrą dieną titruojamas vanduo iš kito indo. Tatai tęsiama, kol hidrokarbonatų kiekis nebedidėja (b). (b—a)



59 fig.

padauginus iš 22, gaunamas agresyvaus CO_2 mg kiekis vandens litre. Jei (b—a) yra neigiamas, tai reiškia, kad vanduo yra persotintas hidrokarbonatais.

S u l f i d a i. Sulfidai vandenyje esti didesniais kiekias tik išimtinais atvejais. Tikslus sulfidų kiekio nustatymas atliekamas vandens radimo vietoje, nes palaikius paimtą vandenį, sulfidai oksiduojasi. Sulfidai nustatomi kolorimetriškai arba svorio būdu. Vanduo paimamas į kolorimetrinį cilinderį ir pridedama Seignet'o druskos tirpalo, kad neišsiskirtų kalcio ir magnio karbonatai (žiūr.

128 psk.). Po to pridedama šarminio švino druskos tirpalo, kad atsirastų ruda spalva (PbS), kuri lyginama su štandartinio tirpalo spalva. Dažniausiai naudojamasi tirpalų mišiniu (reagentu).

Reikiamam reagentui paruošti paimama 10 gr. Seignet'o druskos, 10 gr amonio chlorido ir 0,1 gr švino acetato ir ištirpinama 5% amoniake. Tirpalas praskiedžiamas 5% amoniaku iki 100 ml.

Štandartiniam tirpalui paruošti, pasveriama 0,1 gr $Na_2S \cdot 9H_2O$ ir kartu su keliais konc. amoniako lašais ištirpinama 100 ml matavimo kolbutėje šviežiai išvirintame ir ataušintame natrio nitrato tirpale (1 : 2).

Nustatymas atliekamas taip: į 100 ml tiriamo vandens pripilama 5 ml reagento ir gerai sumaišoma; į antrą kolorimetrinį cilinderį paimama 100 ml dest. vandens, pridedama 5 ml reagento ir lašinamas iš mažos biurėtės štandartinis Na_2S tirpalas (maišant), kol spalvų intensyvumai susilygina; vienas suvartoto natrio sulfido tirpalo ml atitinka 1,4 mg H_2S vandens litre.

Jei tiriamas vanduo yra spalvotas, tad į antrąjį cilinderį destiliuoto vandens vietoje imamas tas patsai vanduo, pašalinus prieš tai sulfidus. Daroma taip: paimama į indą 200 ml vandens, pridedama 10 ml reagento ir laikas nuo laiko suplakama; po 2—3 val spalva (PbS) pradingsta ir vanduo imamas į štandartinio tirpalo cilinderį.

Svorio būdu nustatomas H_2S, pasinaudojus 59 fig. pavaizduotu CO_2 nustatymo aparatu. Cinko vietoje dedamas marmuras, o vietoje D, E ir F indų paimamas dujoms plauti indas su bromo vandeniu. Reikia patikrinti, ar pats marmuras natpalaiduoja sieros vandenilio.

Bromas oksiduoja sieros vandenilį:

$$H_2S + 4Br_2 + 4H_2O = H_2SO_4 + 8HBr.$$

Tirpalas nugarinamas, bromas pašalinamas ir sulfatas nustatomas, kaip yra 221 psk. aprašyta.

F o s f a t a i. Gamtoje randamas vanduo mažai teturi fosfatų. Didesni fosfatų kiekiai randami užterštame vandenyje.

Nustatymui paimama į didelę Erlenmeyer'io kolbą 1000 ml vandens ir pridedama 1 ml 10% geležies trichlorido bei 2 ml 10% alūno tirpalo. Jei vandenyje nėra hidrokarbonatų, tad pridedama dar ir 0,5 gr $KHCO_3$. Vanduo šildomas ant vandens tynės, kol

$Fe_2(PO_4)_3$ nuosėdos nusėda ir nusistoja. Apie pusę gr vatos įspaudžiama į piltuvėlio dugną ir sušlapinama vandeniu. Nuosėdos nufiltruojamos per vatą. Filtruojamas karštas skystis, neleidžiant pradžioje nuosėdų ant filtro, kad filtras neužsikimštų. Skystimą perfiltravus, į kolbą su likusiomis nuosėdomis įpilama 10 ml 30% azoto rūgšties ir pašildoma. Nuosėdoms ištirpus, šiltas tirpalas perpilamas tris keturis kartus per piltuvėlį su nuosėdomis. Nuosėdų ištirpinimui pagreitinti vata tuo laiku suspaudžiama stikline lazdele. Piltuvėlio vata perplaunama vandeniu. Tirpalas surenkamas lėkštelėje, pridedami keli lašai druskos rūgšties, sausai išgarinama ir valandą šildoma ant tynės, kad silicio rūgštis pavirstų netirpia. Liekanos ištirpinamos karštame vandenyje su azoto rūgšties trupučiu. Fosfatai nusėdinami amonio molibdatu ir pasveriami magnio pirofosfato pavidalu, kaip yra aprašyta plieno analizėje (173 psk.).

Organinės medžiagos. Gamtoje esančiame vandenyje randama tik nežymūs kiekiai organinių medžiagų. Jos esti augalų kilmės. Užterštuose vandenyse pasitaiko žymūs gyvulių kilmės organinių medžiagų kiekiai. Kai kurios organinės medžiagos lengvai oksiduojamos, kitos gi esti patvarios ir sunkiai oksiduojasi. Tiksliai nustatyti organinių medžiagų kiekį negalima, todėl tenkinamasi jų oksidavimui suvartoto permanganato kiekio nustatymu. Nustatymui vartojami rūgštūs ir šarminiai permanganato tirpalai. Šarminis permanganato tirpalas pagaminamas taip: 100 gr gryno natrio hidroksido ištirpinmaa 500 ml destil. vandens ir į šiltą tirpalą pridedama 1,58 gr gryno kalio permanganato; permanganatui ištirpus ir tirpalui ataušus, praskiedžiama matavimo kolboje iki 1000 ml; pagamintas N/20 tirpalas laikomas atsargoje; prieš nustatymą paimama pipete tirpalo dalis ir penkis kartus praskiedžiama; N/100 tirpalas vartojamas nustatymui, patikrinus jo normalingumą štandartiniu N/100 oksalato tirpalu (žiūr. 93 ir 94 psk.).

Štandartiniam tirpalui paruošti oksalo rūgštis vieną kartą perkristalinama parūgštintame druskos rūgštimi vandenyje ir antrą kartą — gryname vandenyje. Perkristalinta rūgštis laikoma ore, apsaugojus nuo dulkių, kol kristalai vienas prie kito visiškai nebelimpa. 0,630 gr oksalo rūgšties ištirpinama vandenyje, pridedama 10 ml 40% sieros rūgšties ir matavimo kolboje praskiedžiama iki litro. Taip pagamintas tirpalas, laikomas tamsoje. N/100 oksalo rūgšties tirpalas esti visus metus patvarus.

Nustatymui paimama 100 ml vandens, supilama į 300 ml talpos Erlenmeyer'io kolbutę ir pripilama 10 ml N/100 šarminio permanganato. Kolbutė statoma ant tinklelio ir tirpalas užvirinamas pilna degiklio liepsna. Po to degiklis nureguliuojamas taip, kad tirpalas vienodai ramiai virtų. Jei tirpalas tampa švariai žalias, tad pripilama dar 10 ml permanganato. Pavirinus 10 min, degiklis atimamas, tirpalan pripilama 10 ml 40% sieros rūgšties ir 10 ml (20) N/100 štandartinio oksalato. Po kelių min tirpalas nustoja spalvos. Tuomet oksalo rūgšties perteklius nutitruojamas N/100 šarminiu permanganatu.

Spalva pastebima, pridėjus 0,1 ml permanganato pertekliaus; be to, laikoma, kad 0,2 ml permanganato, tirpalui verdant, susiardo. Tatai turint galvoje, iš suvartoto permanganato tirpalo kiekio atimama 0,3 ml.

Jei vandenyje esti žymūs geležies (Fe^{++}), nitritų arba kitų neorganinių redukuojančių medžiagų kiekiai, tad joms suoksiduoti apskaičiuojamas reikiamas permanganato tirpalo kiekis ir taip pat atimamas.

Jei 100 ml vandens suvartoja daugiau negu 5 ml permanganato, tad nustatymas kartojamas, atitinkamai praskiedus tiriamą vandenį (dest. vandeniu).

Nustatymo duomenys reiškiami įvairiai. Dažnai 100 ml vandens suvartoti N/100 permanganato tirpalo ml vadinami laipsniais.

Vandens kietumas. Vandens kietumas vokiečių laipsniais vadinamas CaO ir jam ekvivalentinis MgO kiekis 100.000 vandens svorio dalių. Praktiškai kietumo laipsniu laikomas kalcio oksido ir ekvivalentinis magnio oksido centigramų (10 mg) kiekis vandens litre. Vandens kietumas tiksliai nustatomas tik svorio būdu. Kalcio oksido centigramų kiekis, nustatytas vandens litre, sudedamas su magnio oksido tokiu pat būdu surastu ir iš ekvivalentingumo faktoriaus — 1,4 padauginto kiekio: CaO decigr litre + 1,4 . MgO decigr litre = kietumo laipsniai, arba

$$\frac{\text{CaO mg}}{10} + \frac{1{,}4 \,.\, \text{MgO mg}}{10} = \text{kietumas.}$$

Jei vandens kietumas esti:

mažiau kaip	5^0,	vanduo	laikomas	labai minkštas,
jei	$5—10^0$,	„	„	minkštas,
„	$10—20^0$,	„	„	vidutinis,
„	$20—30^0$,	„	„	kietas,
„ virš	30^0,	„	„	labai kietas.

Praktiškiems reikalams vandens kietumas pakankamai tiksliai nustatomas ir alkalimetriškai. Pašalinamasis kietumas nutitruojamas druskos rūgštimi. Tuo būdu hidrokarbonatai virsta chloridais:

$$Ca(HCO_3)_2 + 2HCl = CaCl_2 + 2H_2CO_3;$$

$$Mg(HCO_3)_2 + 2HCl = MgCl_2 + 2H_2CO_3.$$

Bendram kietumui nustatyti į tiriamą, druskos rūgštimi nutitruotą, vandenį pridedamas natrio karbonato ir hidroksido perteklius:

$$CaCl_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + 2NaCl;$$

$$CaSO_4 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + Na_2SO_4;$$

$$MgSO_4 + 2NaOH = Mg(OH)_2 + Na_2SO_4.$$

Kalcio karbonato ir magnio hidroksido netirpios nuosėdos nufiltruojamos ir, nutitravus druskos rūgštimi likusį filtrate Na_2CO_3 ir NaOH perteklių, surandamas suvartotas šarmų kiekis (Ca ir Mg nusėdinti), pagal kurį apskaičiuojamas bendras kietumas. Bendro ir pašalinamojo kietumo skirtumas yra pastovus kietumas.

Pastovų kietumą galima taip pat ir alkalimetriškai nustatyti. Tam tikslui vanduo išgarinamas su natrio karbonato pertekliumi. Garinimo metu kalcio ir magnio hidrokarbonatai suskyla ir nusėda:

$$Ca(HCO_3)_2 = CaCO_3 + H_2O + CO_2;$$

$$Mg(HCO_3)_2 = MgCO_3 + H_2O + CO_2.$$

Buvusieji tirpale kalcio ir magnio chloridai ir sulfatai reaguoja su pridėtu natrio karbonatu, kaip yra aprašyta, nustatant bendrą kietumą. Tuo būdu suvartojamas chloridams ir sulfatams ekvivalentinis natrio karbonato kiekis. Todėl, nutitravus druskos rūgštimi pridėto karbonato perteklių, galima apskaičiuoti pastovų kietumą. Jei vandenyje yra daug magnio, tad gaunamas per mažas kietumas, nes $MgCO_3$ žymiai tirpsta vandenyje ir titruojasi kartu su natrio karbonatu.

Visuose titruojamuose tirpaluose esti anglies dioksido, todėl ekvivalentiniai taškai yra rūgščiame tirpale; tinkamiausias tam indikatorius yra metiloranžas (žiūr. 70 psk.).

Pašalinamasis kietumas. Į 200 ml tiriamo vandens stiklinėje arba lėkštėje pridedama tris lašai metiloranžo ir titruoja-

ma N/10 druskos rūgštimi, kol atsiranda oranžinis atspalvis. Suvartotą rūgšties ml kiekį padauginus iš 1,4, gaunamas pašalinamasis kietumas (laipsniais).

Bendras kietumas. Anglies dioksidui pašalinti nutitruotas vanduo 10 min pavirinamas. Po to pipete pripilama 50 ml N/10 natrio karbonato ir N/10 natrio hidroksido tirpalų maždaug lygių dalių mišinio ir dar kartą 10 min pavirinama. Ataušęs tirpalas suplaunamas į 500 ml matavimo kolbą, praskiedžiamas iki žymės ir gerai sumaišomas. Nuosėdos filtruojamos per popierinį, lankstytą filtrą ir filtratas renkamas sausoje kolboje. Pirmosios, dažnai drumstos, filtrato dalys išpilamos laukan. Į 200 ml filtratą pridedami trys lašai metiloranžo ir titruojama N/10 druskos rūgštimi. Suvartotą N/10 rūgšties ml kiekį padauginus iš 2,5, gautąjį skaičių atėmus iš 50 ir gautą skirtumą padauginus iš 1,4, gaunamas bendras kietumas (laipsniais).

Pastovus kietumas. Į 100 ml vandens lėkštėje įpilama pipete 10—25 ml N/10 natrio karbonato tirpalo ir ant vandens tynės sausai išgarinama. Sausos liekanos apipilamos šviežiai išvirintu vandeniu (be CO_2) ir visa tai užvirinama. Užvirintas tirpalas nufiltruojamas ir filtratas nutitruojamas N/10 druskos rūgštimi, pridėjus tris lašus metiloranžo. Suvartotą N/10 rūgšties ml kiekį atėmus iš pridėto N/10 karbonato ml kiekio ir gautąjį skaičių padauginus iš 2,8, gaunamas pastovus kietumas (lapsniais).

229. Trąšos

Trąšomis yra vadinami įvairūs gamtoje randami mineralai ir technikos produktai, vartojami dirvožemiui tręšti. Dažniausiai vartojamos yra fosforo, kalio ir azoto trąšos.

Tik išimtinais atvejais tenka atlikti vienos ar kitos trąšos pilną analizę, o dažniausiai tenkinamasi fosforo, kalio, azoto arba jų atitinkamų junginių kiekių nustatymu. Labai dažnai esti svarbu nustatyti to ar kito elemento ne visas, bet tik tam tikras, konvencinis kiekis. Pavyzdžiui, tomamilčiuose paprastai nustatomas fosforas, tiksliau pasakius, fosfatas, tirpstąs citrinos rūgšties tirpale, nes tik tąją fosfatų dalį gali pasisavinti augalai. Turint galvoje trąšų analizės konvencinį pobūdį, neretai patys nustatymai esti suprastinami ir įvairių šalių laboratorijose šiek tiek skirtingai atliekami.

Trąšoje esamo svarbaus elemento arba atitinkamo junginio procentinis kiekis pareina nuo drėgmės kiekio. Drėgmės nuošim-

čiams didėjant, rūpimo junginio kiekis mažėja. Trąšos vartojamos daugiau ar mažiau smulkių, higroskopinių miltų pavidalu, todėl drėgmės kiekis kinta pareinamai nuo laikymo arba transporto sąlygų. Yra svarbu, pavyzdžiui, superfosfate nustatyti ir žinoti tam tikro drėgnumo medžiagoje P_2O_5%, kad, drėgmės kiekiui pakitėjus, būtų galima apskaičiuoti pakitėjusį fosforo pentoksido procentinį kiekį.

Kalis ir fosforas trąšų analizėje dažniausiai nustatomi svorio, o azotas — tūrio metodais. Analizuojamos medžiagos vidutinė praba paimama analizei, kaip mineralų analizėje (185 psk.). Dėl trąšų nehomogeniškumo kiekvienam nustatymui imama, palyginamai, daug medžiagos ir ištirpinama matavimo kolboje, o tirpalas iš kolbos imamas mažomis dalimis ir analizuojamas.

Dabartiniu metu vartojamos ne tik vieną kurį augalų mėgiamą elementą turinčios trąšos, bet ir dirbtini trąšų mišiniai. Pavyzdžiui, nitrofoska turi azoto, kalio ir fosforo. Tokių trąšų analizėje būna kartais sunkumų, nes vienus rūpimus elementus reikia atskirti nuo kitų.

Pilnos trąšų analizės atliekamos taip, kaip atitinkamų mineralų analizės.

Trąšų sudėtis

	Drėgmės %	P_2O_5 %			N %		K_2O %
		Tirp. vand.	Tirp. citr. rūgštyje	Bendras kiekis	Amoniakinio azoto	Bendras kiekis	
Superfosfatas	8,95	18,7	19,2				
„	10,0	19,1	19,4	20,0			
Tomamilčiai	1,2		17,2	20,1			
„	0,1		12,8				
Čili salietra	1,57					15,8	
Kalio druska	1,4						42,8
„ „							20,5
Amonio superfosfatas	4,6	9,2			9,0		
„ „	3,6	9,3			8,7		

23 lentelė

230. Kalio trąšos

Kalio trąšose beveik visada yra natrio ir kartais kitų metalų priemaišų ir taip pat drėgmės. Drėgmė nustatoma 5—10 gr medžiagos, kaip yra 20 psk. aprašyta. Kalis atskiriamas nuo natrio perchlorato ir kartais platinato (žiūr. 201 psk.) metodu. Atskyrimui kliudo sieros rūgštis, nes ji nelaki. Sieros rūgštis pašalinama bario druskomis netirpaus $BaSO_4$ pavidalu. Bario jonai nekliudo, nes bario, kaip ir natrio perchloratas, tirpsta alkoholyje. Nustatymui kliudo amonis, nes jo perchloratas taip pat netirpsta alkoholyje.

Alkoholinių perchloro rūgšties tirpalų neverta regeneruoti, nes pasigaminęs sprogstąs perchloro rūgšties etilo esteras esti labai pavojingas.

Kalio nustatymas, jei nėra NH_4^+. 10—12 gr analizuojamas medžiagos ištirpinama 200 ml krašto vandens. Netirpios dalys nufiltruojamos ir filtras perplaunamas karštu vandeniu. Sulfatai pašalinami, pridėjus į karštą filtratą kiek galint mažesnį bario chlorido tirpalo perteklių (žiūr. 25 psk.). Tirpalui ataušus, nuosėdos nufiltruojamos ir perplaunamos vandeniu. Filtratas surenkamas 500 ml matavimo kolboje, praskiedžiamas iki žymės ir gerai sumaišomas. Paimama pipete 20 ml praskiesto tirpalo į porceleninę lėkštę ir pridedama 8 ml perchloro rūgšties (lyg. sv. = 1,12). Po to garinama ant vandens tynės, kol išgaruoja druskos rūgštis ir pradeda garuoti balti $HClO_4$ garai. Sausai išgarinti negalima (žiūr. 199 psk.). Lėkštėje likusi kristalų ir $HClO_4$ košelė apipilama 20 ml 1% perchloro rūgšties alkoholiniu tirpalu. Kristalai rūpestingai maišomi ir trinami stora stikline lazdele. Tirpalas nupilamas per stiklinį filtrą. Tatai pakartojama kelis kartus vis imant naują 1% perchloro rūgšties alkoholinį tirpalą. Po to $KClO_4$ kristalai surenkami filtre. Filtras sausai išsiurbiamas, kristalai perplaunami kiek galima mažesniu alkoholio kiekiu ir išdžiovinami prie 120—130° iki pastovaus svorio. Jei per naktį pastovėjęs filtratas išskiria dar šiek tiek $KClO_4$ nuosėdų, tad jos nufiltruojamos, perplaunamos ir pasveriamos, kaip čia yra aprašyta. Kalio, kalio chlorido arba oksido kiekis apskaičiuojamas pagal kalio perchlorato nuosėdų svorį.

Kalio nustatymas „nitrofoskoje". 20 gr. smulkiai sutrintos medžiagos 1000 ml matavimo kolboje ištirpinama druskos rūgštimi parūgštintame vandenyje. Tirpalas praskiedžia-

mas iki žymės ir gerai sumaišomas. Paimama pipete 100 ml tirpalo ir supilama į lėkštę. Amoniakui pašalinti tirpalas pašarminamas natrio hidroksidu ir garinamas ant vandens tynės iki tūrio trečdalio. Tirpalo reakcija patikrinama fenolftaleinu. Po to parūgštinama druskos rūgštimi ir sulfatas nusėdinamas bario chlorido tirpalu. Tirpalas su nuosėdomis suplaunamas į 200—250 ml matavimo kolbą, praskiedžiamas iki žymės, sumaišomas ir paliekamas nusistoti. Paimama pipete tiek nusistojusio tirpalo, kad jame būtų apie 0,4 gr medžiagos. Po to kelis kartus pridedamas perchloro rūgšties perteklius ir garinama ant vandens tynės beveik sausai, kad galima būtų pašalinti druskos rūgštį. Reikia žiūrėti, kad tirpalas sausai neišgaruotų. Perchlorato kristalai turi likti šlapi nuo perchloro rūgšties. Po to kristalai sutrinami alkoholyje, surenkami filtravimo tiglyje, perplaunami 1% perchloro rūgšties alkoholiniu tirpalu bei grynu alkoholių ir išdžiovinami prie 120—130° iki pastovaus svorio.

231. Azoto trąšos

Azoto trąšose esti amoniakinis, nitratinis ir baltiminis azotas. Amoniakinis azotas nustatomas panašiai, kaip ir paprastose amonio druskose (žiūr. 135 psk.).

Nitratinis azotas rūgščiame tirpale redukuojamas galežimi iki amoniako:

$$2NO_3^- + 10Fe + 10H_2SO_4 = 10FeSO_4 + 2NH_4^+ + 6H_2O.$$

Pasigaminusioje amonio druskoje nustatomas amoniakas ir apskaičiuojamas jam ekvivalentinis nitratinio azoto kiekis (kaip pirmuoju atveju).

Jei medžiagoje yra amoniakinio ir nitratinio azoto, tad vienoje medžiagos dalyje nustatomas amoniakinis azotas, o kitoje nitratai redukuojami iki amoniako ir po to nustatomas bendras azoto kiekis. Bendro ir amoniakinio azoto kiekių skirtumas ir yra nitratinis azotas.

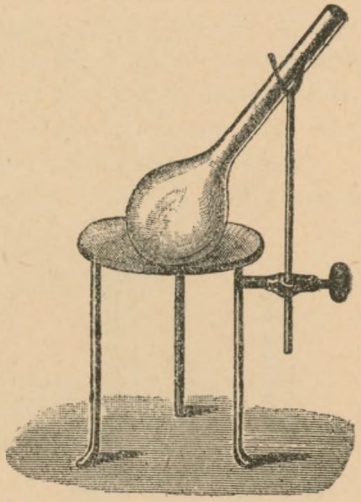
Baltiminis azotas nustatomas Kjehldal'io metodu, kuris paremtas principu, kad azoto junginiai, šildomi su rūkstančia sieros rūgštimi, dalyvaujant katalizatoriams, virsta amoniaku. Amoniakas paprastu būdu nudestiliuojamas.

Drėgmė nustatoma, išdžiovinus 5—10 gr medžiagos didelėje džiovinimo lėkštėje prie 100—105° iki pastovaus svorio, kaip yra 20 psk. aprašyta.

Amoniakinis azotas. 20 gr medžiagos ištirpinama matavimo kolboje 1000 ml vandens. Tirpalas gerai sumaišomas ir paliekamas nusistoti. Paimama pipete 25 ml skaidraus, nusistojusio tirpalo, supilama į 500 ml talpos apvaliu dugnu kolbą ir surenkamas 135 psk. pavaizduotas amoniakui destiliuoti aparatas (43 fig.). Į kolbą su tirpalu pripilama 100 ml vandens, įdedama 5 gr magnio oksido ir truputis smulkios pemzos. Magnio oksidas, kaip ir kitos šarminės medžiagos, išstumia amoniaką iš amonio druskų:

$$2NH_4NO_3 + MgO = Mg(NO_3)_2 + 2NH_3 + H_2O.$$

Pemza pridedama tik tam, kad tirpalas vienodžiau ir ramiau virtų. Į Erlenmeyer'io kolbutę įpilama 80—100 ml N/10 druskos arba sieros rūgšties ir beveik visas tirpalas iš destiliavimo kolbos nudestiliuojamas. Rūgšties perteklius Erlenmeyer'io kolbutėje nutitruojamas šarmais (metiloranžas). Nustatymo duomenys apskaičiuojami, kaip yra 135 psk. aprašyta.



60 fig.

Nitratinis azotas. Apie 2 gr. medžiagos ištirpinama 250 ml vandens matavimo kolboje. Į destiliacijos kolbą paimama pipete 20 ml tirpalo, pridedama 1,5—2,5 gr geležies miltelių ir 5 ml 30% sieros rūgšties. Tirpalas dvi minutes atsargiai ir vėliau stiprai šildomas, kol nustoja atsipalaiduoti vandenilis. Po to keliolika minučių atsargiai pavirinamą. Į ataušintą tirpalą pridedama 100 ml vandens, 10—15 ml 33% natrio hidroksido tirpalo ir nudestiliuojamas amoniakas, kaip yra aprašyta, nustatant amoniakinį azotą.

Baltiminis azotas Kjehldal'io metodu. Smulkiai sutrintos analizuojamos medžiagos paimama tiek, kad joje būtų apie 0,1 gr azoto. Analizuojamų kaulų miltų imama 1—2 gr. Pasvertoji medžiaga įdedama į 200—300 ml Kjehdal'io kolbą (60 fig.), pridedama 1 gr gyvsidabrio (katalizatorius) ir apipilama 30 ml koncentruotos ir rūkstančios sieros rūgšties lygių dalių mišiniu. 15 min pašildoma, kad nustotų putoti, ir pridedama 15—20 gr kalio sulfato. Kolba statoma pažulniai ant smėlio tynės ir palengva

virinama, kol skystis nustoja spalvos. Po to pavirinama dar 15 min, ataušinama ir atsargiai praskiedžiama vandeniu. Tirpalas suplaunamas į 1000 ml kolbą ir surenkamas 135 psk. pavaizduotas aparatas (43 fig.). Jei medžiaga yra pasverta didesnėje Kjehldal'io kolboje, tad tirpalas neperpilamas. Į kolbą įpilama (greitai, bet atsargiai) 120 ml 30% natrio šarmų ir 20 ml 5% kalio sulfido tirpalo (HgS). Pridedama truputis cinko miltelių ir amoniakas nudestiliuojamas, kaip yra 135 psk. aprašyta. Į priimtuvą paimama 40 ml N/2 sieros rūgšties.

232. Fosforo trąšos

Fosforo trąšose fosfato nustatymas pareina nuo trąšos sudėties. Superfosfate nustatomas tirpus vandenyje fosfato kiekis, tomamilčiuose — tirpus 2% citrinos rūgštyje ,o kaulų miltuose ir įvairiuose fosforo trąšoms gaminti mineraluose (fosforitas, apatitas) — bendras fosforo kiekis. Visi tie nustatymai yra skirtingi tik tuo, kad analizuojama medžiaga tirpinama vandenyje, citrinos rūgšties tirpale arba suardoma sieros ir azoto rūgščių mišinių.

Beveik visada į analizuojamą tirpalą patenka kalcio ir geležies, kurie kliudo nusėdinti fosfatus magnio chloridu, nes atitinkami kalcio ir geležies fosfatai taip pat gali nusėsti. Kalcis ir geležis sulaikomi tirpale, pridėjus citrinos rūgšties. Kalcio ir geležies ionai pagamina su citrinos, kaip ir su vynuogių rūgštimis, atitinkamus kompleksinius ionus ir nenusėda (palygink 223 psk.).

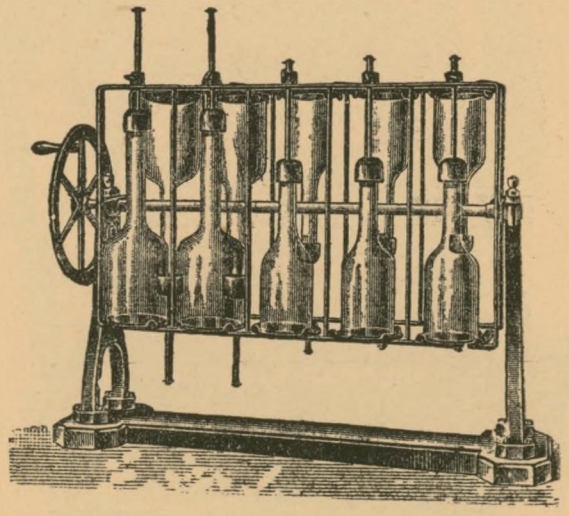
61 fig.

Reikia neužmiršti, kad tirpių fosfatų nustatymas yra konvencinis dalykas, todėl nurodytų tirpinimo ir maišymo laiko ir būdo reikia griežtai prisilaikyti. Bendro fosfatų kiekio nustatymas, galima sakyti, nėra konvencinis, todėl aprašytu metodu galima naudotis ne vien tiktai trąšų analizėse.

Aplamai, drėgmė trąšose nustatoma, 20 psk. aprašytu būdu. Superfosfate drėgmė nustatoma, džiovinant 10 gr medžiagos 3 val prie 100°.

P_2O_5 tirpus vandenyje (superfosfatas). 20 gr medžiagos supilama į tam tikrą 1000 ml talpos matavimo kolbą ir

pripilama apie 800 ml vandens (61 fig.). Užkimšta kolba įtvirtinama 62 fig. pavaizduotame aparate, kuriame tirpalas maišomas 30 min. Aparatas sukamas 30—40 apsisukimų greičiu per minutę. Jei nėra aparato, tad maišoma vartant 30 min rankose laikomą kolbą. Po to kolba išimama iš aparato, pripilama vandens iki žymės ir sumaišoma. Sumaišytas tirpalas filtruojamas per popierinį filtrą į sausą stiklinę. Pirmosios neskaidrios filtrato dalys išpilamos lauk. Filtruoti reikia tik tiek, kad galima būtų surinkti reikiamą skaidraus filtrato kiekį. Pipete paimama 50 ml skaidraus filtrato ir supilama į 600 ml talpos stiklinę. Į atmatuotą tirpalą stiklinėje pridedama 50 ml amoniakinio citrinos rūgšties tirpalo ir 25 ml „magnio mišinio".



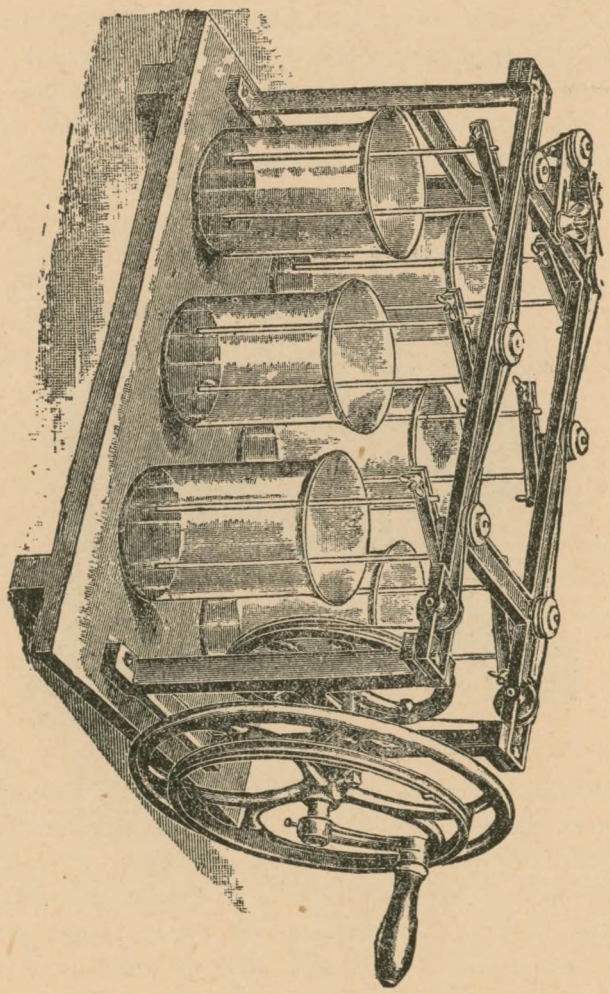
62 fig.

Amoniakinis citrinos rūgšties tirpalas, vadinamasis „citratas", paruošiamas taip: 100 gr citrinos rūgšties apipilama vandeniu ir po truputį pripilama 350 ml konc. amoniako; ataušęs tirpalas praskiedžiamas vendeniu iki 1000 ml ir perfiltruojamas.

„Magnio mišinys" paruošiamas taip: 110 gr magnio chlorido ir 140 gr amonio chlorido ištirpinama 1300 ml vandens ir pripilama 700 ml 8% amoniako; po kelių dienų tirpalas perfiltruojamas.

Stiklinė su tirpalų mišiniu statoma į 63 fig. pavaizduotą aparatą ir tirpalas 30 min maišomas. Maišymo greitis — 250 apsisukimų per minutę. Jei nėra aparato, tai maišoma rankoje laikoma lazdele.

Magnio amonio fosfato nuosėdos tuojau nufiltruojamos per popierinį filtrą ir perplaunamos 2,5% amoniako tirpalu. Išdžiovintos nuosėdos kartu su filtru sudeginamos pridengtame tiglyje ir kaitinamos elektros krosnyje iki pastovaus svorio (žiūr. 29 psk.).



63 fig.

P_2O_5 tirpus citrinos rūgštyje (tomamilčiai). Į 500 ml tam tikrą (61 fig.) matavimo kolbą įpilama 5 ml alkoholio, 5 gr analizuojamos medžiagos ir iki žymės pripilama 2% citrinos rūgšties tirpalo. Kolba su tirpalu statoma į 62 fig. pavaizduotą apa-

ratą ir 30 min maišoma (30—40 apsisukimų per minutę). Po to tuojau filtruojama, kaip aukščiau superfosfato analizėje aprašyta. Pipete paimama 50 ml skaidraus filtrato ir supilama į 600 ml talpos stiklinę. Stiklinė statoma į 63 fig. pavaizduotą aparatą ir pradedama maišyti. Po to pridedama mišinio iš 25 ml „citrato“ ir 25 ml „magnio mišinio“ (žiūr. aukščiau) ir dar 30 min maišoma (250—300 apsisukimų per minutę). Nuosėdos nufiltruojamos, perplaunamos ir sudeginamos, kaip yra aprašyta superfosfato analizėje.

Šiuo metodu galima naudotis tik tada, kai nėra silicio rūgšties. Jei yra silicio rūgšties, tad ji patenka į nuosėdas ir padidina fosfato svorį.

Ar yra silicio rūgštis, įsitikinti galima taip: 50 ml skaidraus analizei imamo tomamilčių filtrato sumaišoma su 50 ml „citrato“ tirpalo ir vieną minutę pavirinama; po 5—10 min tirpalas parūgštinamas konc. druskos rūgštimi; jei viskas ištirpsta, tad reiškia, kad silicio rūgšties nėra, ir kad šiuo metodu naudotis galima. Priešingu atveju aprašytasis metodas netinka ir dirbama žemiau aprašytu metodu.

100 ml tomamilčių filtrato supilama į 200 ml talpos matavimo kolbutę ir pripilama 50 ml „citrato“ ir „magnio mišinio“, kaip ir pirmame metode. Po to atsargiai šildoma 15 min, kad išsiskirtų silicio rūgštis. Kolbutė supurtoma ir pašildoma iki virimo. Į ataušintą tirpalą kolbutėje įpilama 25 ml konc. (lyg. sv. 1,12) druskos rūgšties ir pusvalandį palaukiama. Tuo laiku kolbutė keletą kartų supurtoma. Po to pripilama vandens iki žymės, sumaišoma ir nufiltruojama. Pipete paimama 100 ml filtrato į didelę stiklinę, pridedama 50 ml 10% amoniako tirpalo ir 30 min maišoma 63 fig. pavaizduotame aparate. Nuosėdos filtruojamos, perplaunamos ir sudeginamos, kaip ir pirmame metode.

P a s t a b a. Tirpalui šildyti visada vartojama ta pati matav. kolbutė. Kitokiems nustatymams ji nebetinka, nes jos tūris pasikeičia.

B e n d r a s P_2O_5 k i e k i s (k a u l ų m i l t a i). 10 gr medžiagos 200 — 300 ml talpos kolboje apipilama 10 ml vandens ir sumaišoma.

Vietoje paprastos kolbos galima imti 500 ml matavimo kolbą ir vėliau joje praskiesti tirpalą.

Po to pripilama 50 ml konc. sieros rūgšties ir 30 min pavirinama. Į šiek tiek ataušintą kolbą atsargiai pripilama 20 ml rūkst.

azoto rūgšties ir palengva virinama kol viršum nuosėdų esąs skystis nustoja spalvos ir, išgaravus azoto rūgščiai, tirpalas sutirštėja. Visa tatai ataušoma, suplaunama į 500 ml matav. kolbą, praskiedžiama iki žymės, eventualiai ataušoma, ir gerai sumaišoma. Po to filtruojama ir filtratas renkamas, kaip ir superfosfato arba tomamilčių analizėje. Į 50 ml skaidraus filtrato atsargiai pridedama 50 ml „citrato“ ir ataušinama. Po to pridedama 25 ml „magnio mišinio“, maišoma 30 min (63 fig.), filtruojama, plaunama, sudeginama ir pasveriama, kaip ir superfosfato arba tomamilčių analizėje.

Jei azoto rūgštis nebuvo išgarinta, tad tirpale esti per daug rūgščių ir „magnio“ mišinys nenusėdina fosfato. Rūgštims neutralinti galima pridėti amoniako tirpalo.

XXIII SKYRIUS

Lentelės

24. Dažniau vartojami junginiai

Pavadinimas	Formulė	Molek. svor.	Tirpingumas vandenyje %
Alavo dichloridas	$SnCl_2 . 2H_2O$	225,64	45,6 (0°)
„ tetrachloridas	$SnCl_4$ (3—5—$8H_2O$)	260,54	hidroliz.
„ metarūgštis	H_2SnO_3	168,7	netirpsta
„ dioksidas	SnO_2	150,7	„
„ monosulfidas	SnS	150,77	„
„ disulfidas	SnS_2	182,84	„
Aliuminio chloridas	$AlCl_3 . 6H_2O$	241,45	41,1 (15°)
„ hidroksidas	$Al(OH)_3$	77,99	netirpsta
„ oksidas	Al_2O_3	101,94	„
„ sulfatas	$Al_2(SO_4)_3 . 18H_2O$	666,42	25,1 (10°)
„ alūnas	$AlK(SO_4)_2 . 12H_2O$	474,45	4,8 (15°)
Amoniakas	NH_3	17,032	žiūr. 36 lent.
Amonio karbonatas	$(NH_4)_2CO_3 . H_2O$	114,1	50,0 (10°)
„ chloridas	NH_4Cl	53,50	30,0 (15°)
„ nitratas	NH_4NO_3	80,05	60 (12°)
„ oksalatas	$(NH_4)_2C_2O_4 . H_2O$	124,06	tirpsta
„ orto fosfatai:	$NH_4H_2PO_4$	115,10	18 (5°)
	$(NH_4)_2HPO_4$	132,13	36,5 (10°)
	$(NH_4)_3PO_4 . 3H_2O$	203,22	tirpsta
„ rodanidas	NH_4CNS	76,12	62 (20°)
„ sulfatas	$(NH_4)_2SO_4$	132,15	42,2 (10°)
„ persulfatas	$(NH_4)_2S_2O_8$	228,22	36,7 (0°)
„ acetatas	$CH_3COO.NH_4.CH_3COOH$	137,10	tirpsta
Anglies monoksidas	CO	28	mažai tirpsta
„ dioksidas	CO_2	44	žiūr. 21 lent.
„ tetrachloridas	CCl_4	153,84	netirpsta
„ disulfidas	CS_2	76,14	„
Arseno trioksidas	As_2O_3	197,92	mažai tirpsta
„ trisulfidas	As_2S_3	214,06	netirpsta
Azoto rūgštis	HNO_3	63,01	žiūr. 29 lent.
Bario chloridas	$BaCl_2 . 2H_2O$	244,4	25 (10°)
„ hidroksidas	$Ba(OH)_2 8H_2O$	315,5	2,17 (10°)
„ karbonatas	$BaCO_3$	197,4	netirpsta

Pavadinimas	Formulė	Molek. svor.	Tirpingumas vandenyje %
Bario nitratas	$Ba(NO_3)_2$	261,4	6,5 (10°)
„ sulfatas	$BaSO_4$	233,5	netirpsta
„ oksidas	BaO	153,4	virsta $Ba(OH)_2$
Bismuto chloridas	$BiCl_3$	315,38	hidroliz.
„ oksichloridas	$BiOCl$	260,46	netirpsta
„ „ nitratas	$BiONO_3 . H_2O$	305,02	„
„ sulfidas	Bi_2S_3	514,21	„
Bromo vandenilis	HBr	80,93	gerai tirpsta
Chloro „	HCl	36,47	žiūr. 28 lent.
Perchloro rūgštis	$HClO_4$	100,47	žiur. 31 lent.
Chromo chloridas	$CrCl_3$	158,4	
„ hidroksidas	$Cr(OH)_3$	103,04	netirpsta
„ sulfatas	$Cr_2(SO_4)_3 . 18H_2O$	716,4	55 (20°)
„ rugšties anhidridas	CrO_3	100,01	62,4 (15°)
„ trioksidas	Cr_2O_3	152,0	netirpsta
Cinko chloridas	$ZnCl_2$ (1—4H_2O)	136,29	($3H_2O$) 67,5 (15°)
„ hidroksidas	$Zn(OH)_2$	99,39	netirpsta
„ oksidas	ZnO	81,37	„
„ sulfatas	$ZnSO_4 . 7H_2O$	287,55	30 (0°)
„ sulfidas	ZnS	97,44	netirpsta
Dimetilio glioksimas	$(CH_3)_2 . C_2 . (NOH)_2$	116,08	tirpsta alkohol.
Fenolftaleinas	$C_6H_4.COO.C(C_6H_4OH)_2$	318,11	„ „
Fosforo pentoksidas	P_2O_5	142,08	gerai tirpsta(HPO_3)
„ orto rugštis	H_3PO_4	98,06	žiur. 30 lent.
Geležies alūnas	$NH_4Fe(SO_4)_2.12H_2O$	482,21	14
„ dichloridas	$FeCl_2$ (4—2 H_2O)	126,76	gerai tirpsta
„ trichloridas	$FeCl_3 . 6H_2O$	270,32	47,9 (20°)
„ III kalio cianidas	$K_3Fe(CN)_6$	329,19	27,5 (13°)
„ II „ „	$K_4Fe(CN)_6 . 3H_2O$	422,34	19,7 (20°)
„ monoksidas	FeO	71,84	netirpsta
„ trioksidas	Fe_2O_3	159,68	„
„ hidroksidas	$Fe(OH)_3$	106,86	„
„ rodanidas	$Fe(CNS)_3 . 3H_2O$	284,12	gerai tirpsta
„ sulfidas	FeS	87,91	netirpsta
Geležies II sulfatas	$FeSO_4 . 7H_2O$	278,02	13,53 (0°)
„ III „	$Fe_2(SO_4)_3$ (10—9—$3H_2O$)	399,89	tirpsta
„ II amonio sulfatas	$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2.6HO$	392,16	10,8 (0°)
Gyvsidabrio monochloridas	Hg_2Cl_2	472,12	netirpsta
„ dichloridas	$HgCl_2$	271,52	6,9 (20°)

Pavadinimas	Formulė	Molek. svor.	Tirpingumas vandenyje %
Gyvsidabrio oksidas	HgO	216,6	netirpsta
„ I nitratas	$HgNO_3 . H_2O$	280,62	gerai tirpsta
„ II „	$Hg(NO_3)_2 . 0,5H_2O$	333,62	„ „
„ sulfidas	HgS	232,67	netirpsta
Kadmio sulfidas	CdS	144,5	„
„ sulfatas	$CdSO_4$	208,5	tirpsta
Kalcio chloridas	$CaCl_2 . 6H_2O$	219,05	42,7 (20°)
„ karbonatas	$CaCO_3$	100,07	netirpsta
„ oksalatas	$CaC_2O_4(4H_2O)$	128,07	„
„ oksidas	CaO	56,07	mažai tirpsta
„ hidroksidas	$Ca(OH)_2$	74,09	0,13 (15°)
„ sulfatas	$CaSO_4 . 2H_2O$	172,16	0,19 (10°)
Kalio bromidas	KBr	119,02	39,4 (20°)
„ bromatas	$KBrO_3$	167,02	6,45 (20°)
„ chloridas	KCl	74,56	25,6 (20°)
„ chloratas	$KClO_3$	122,56	6,78 (20°)
„ per chloratas	$KClO_4$	138,56	1,92 (25°)
„ chromatas	K_2CrO_4	194,21	38,6 (20°)
„ dichromatas	$K_2Cr_2O_7$	294,22	11,6 (20°)
„ oksidas	K_2O	94,2	gerai tirpsta(KOH)
„ hidroksidas	KOH	56,11	žiur. 35 lent.
„ rodanidas	KCNS	97,18	63,9 (0°)
„ jodidas	KJ	166,02	59,1 (20°)
„ jodatas	$KJO_3(0,5H_2O)$	214,02	7,5 (20°)
„ perjodatas	KJO_4	230,02	0,66 (13°)
„ permangatas	$KMnO_4$	158,03	7,6 (25°)
„ karbonatas	$K_2CO_32H_2O$	174,23	53,2 (25°)
„ hidrokarbonatas	$KHCO_3$	100,11	24,9 (20°)
„ nitratas	KNO_3	101,11	24 (20°)
„ nitritas	KNO_2	85,11	73,6 (0°)
„ sulfatas	K_2SO_4	174,27	10 (20°)
„ hidrosulfatas	$KHSO_4(11—1H_2O)$	136,18	25,3 (0°)
„ piro „	$K_2S_2O_7$	254,34	gerai tirpsta
„ per „	$K_2S_2O_8$	270,34	1,73 (0°)
Kobalto chloridas	$CoCl_2 . 6H_2O$	237,99	30,2 (0°)
„ nitratas	$Co(NO_3)_26H_2O$	291,08	49,7 (18°)
Kupferonas	$C_6H_5 . NO . N . ONH_4$	155,07	tirpsta
Magnio amonio arsenatas	$Mg . NH_4AsO_4 . 6H_2O$	289,42	netirpsta
„ chloridas	$MgCl_2 . 6H_2O$	203,34	34,6 (0°)

Pavadinimas	Formulė	Molek. svor.	Tirpingumas vandenyje %
Magnio amonio fosfatas	$MgNH_4 . PO_4 . 6H_2O$	245,50	netirpsta
„ piro „	$Mg_2P_2O_7$	222,72	„
„ sulfatas	$MgSO_4 . 7H_2O$	246,5	23,6 (10^0)
„ oksidas	MgO	40,32	netirpsta
Mangano chloridas	$MnCl_2 . 4H_2O$	197,91	38,3 (8^0)
„ II oksidas	MnO	70,93	netirpsta
„ III „	Mn_2O_3	157,86	„
„ II ir III oksidas	Mn_3O_4	228,79	„
„ per „	MnO_2	86,93	„
„ sulfatas	$MnSO_4 7H_2O$	277,11	34,7 (0^0)
„ sulfidas	MnS	87,0	netirpsta
Metiloranžas	$Na . SO_3 . (C_6H_4N)_2N(CH_3)_2$	303,14	tispsta
Molibdeno chloridas	$MoCl_3$	202,38	netirpsta
„ tetra chloridas	$MoCl_4$	237,84	skyla
„ penta „	$MoCl_5$	273,30	tirpsta
„ sulfidas	MoS_2	160,14	netirpsta
Natrio tetra boratas	$Na_2B_4O_7 . 10H_2O$	381,43	1,51 (10^0)
„ bromidas	$NaBr . 2H_2O$	138,95	44,3 (0^0)
„ chloridas	$NaCl$	58,46	26,39 (20^0)
„ hidroksidas	$NaOH$	40,01	žiūr. 34 lent.
„ oksidas	Na_2O	62,0	virsta NaOH
„ peroksidas	$Na_2O_2(8H_2O)$	78	skyla
„ karbonatas	$Na_2CO_3 . 10H_2O$	286,16	17,6 (20^0)
„ hidrokarbonatas	$NaHCO_3$	84,01	6,45 (0^0)
„ nitratas	$NaNO_3$	85,01	42 (0^0)
„ nitritas	$NaNO_2$	69,01	45,4 (15^0)
„ oksalatas	$Na_2C_2O_4$	134	tirpsta
„ acetatas	$CH_3COONa . 3H_2O$	136,06	„
„ sulfatas	$Na_2SO_4 . 10H_2O$	322,23	29,1 (30^0)
„ tiosulfatas	$Na_2S_2O_3 . 5H_2O$	248,22	41,17 (20^0)
„ sulfitas	$Na_2SO_3 . 7H_2O$	252,18	20,3 (20^0)
„ sulfidas	$Na_2S . 9H_2O$	240,21	13,36 (10^0)
„ orto fosfatai	$Na_3PO_4 . 12H_2O$	380,23	9,51 (15^0)
	$Na_2HPO_4 . 12H_2O$	358,24	19,2 (30^0)
	$NaH_2PO_4 . H_2O$	138,07	45 (18^0)
„ amonio orto fosfatas	$NaNH_4H . PO_4 . 4H_2O$	209,15	gerai tirpsta
Nikelio chloridas	$NiCl_2 . 6H_2O$	237,70	37,5 (10^0)
„ nitratas	$Ni(NO_3)_2 . 6H_2O$	290,79	44,3 (0^0)
„ sulfatas	$NiSO_4 . 7H_2O$	280,86	21,4 (0^0)

Pavadinimas	Formulė	Molek. svor.	Tirpingumas vandenyje %
„ amonio sulfatas	$Ni(NH_4)_2(SO_4)_2 . 6H_2O$	394,99	9,4 (20°)
Oksalo rūgštis	$H_2C_2O_4 . 2H_2O$	126,05	tirpsta
Sidabro chloridas	$AgCl$	143,34	netirpsta
„ bromidas	$AgBr$	187,8	„
„ jodidas	AgJ	234,8	„
„ nitratas	$AgNO_3$	169,89	53,5 (0°)
„ kalio cianidas	$Ag(CN)_2K$	199,00	20 (20°)
Sieros dioksidas	SO_2	64,07	tirpsta
„ trioksidas	SO_3	80,07	virsta H_2SO_4
„ rūgštis	H_2SO_4	98,09	žiūr. 26 lent.
„ vandenilis	H_2S	34,09	tirpsta
Silicio fluoridas	SiF_4	104,06	skyla
„ dioksidas	SiO_2	60,06	netirpsta
Stibio chloridas	$SbCl_3$	228,2	hidroliz.
„ oksi chloridas	$SbOCl$	173,3	netirpsta
„ trisulfidas	Sb_2S_3	339,8	„
Stibyl-kalio tartaratas	$SbO.C_4H_4O_6.K.0,5H_2O$	333,8	7,3 (21°)
Švinio acetatas	$(CH^3COO)_2Pb(3H_2O)$	325,2	tirpsta
„ chloridas	$PbCl_2$	278,1	0,91 (15°)
Švinio nitratas	$Pb(NO_3)_2$	331,2	30,8 (10°)
„ sulfatas	$PbSO_4$	303,3	netirpsta
Titano dichloridas	$TiCl_2$	119,02	skyla
„ tri „	$TiCl_3$	154,48	tirpsta
„ tetra „	$TiCl_4$	189,94	„
„ hidroksidas	$TiO(OH)_2$	98,12	netirpsta
„ oksidas	TiO_2	80,1	„
„ kalio fluoridas	$TiK_2F_6 . H_2O$	258,1	1,3 (20°)
Vynuogių rugštis	$COOH.(CHOH)_2.COOH$	150,05	tirpsta
Vanadžio pentoksidas	V_2O_5	182,00	
Vanduo	H_2O	18,016	
Vario dichloridas	$CuCl_2 . 2H_2O$	170,52	43 (17°)
„ hidroksidas	$Cu(OH)_2$	97,59	netirpsta
„ oksidas	CuO	79,57	„
„ nitratas	$Cu(NO_3)_2 . 3H_2O$	241,63	61,5 (40°)
„ sulfatas	$CuSO_4 . 5H_2O$	249,72	18,7 (25°)
„ sulfidas	CuS	95,64	netirpsta
„ I „	Cu_2S	159,21	„
Volframo VI chloridas	$W Cl_6$	396,76	tirpsta
„ „ oksidas	$W O_3$	232,0	netirpsta

25. $[H^+]$ perskaičiavimas į P_H

(n reiškia bet kokį baigtinį skaičių)

$[H^+]$	P_H	$[H^+]$	P_H
$1{,}00 \cdot 10^{-n}$	n,00	$3{,}16 \cdot 10^{-(n+1)}$	n,50
$9{,}77 \cdot 10^{-(n+1)}$	n,01	$3{,}09 \cdot$ „	n,51
$9{,}55 \cdot$ „	n,02	$3{,}02 \cdot$ „	n,52
$9{,}33 \cdot$ „	n,03	$2{,}95 \cdot$ „	n,53
$9{,}12 \cdot$ „	n,04	$2{,}88 \cdot$ „	n,54
$8{,}91 \cdot$ „	n,05	$2{,}82 \cdot$ „	n,55
$8{,}71 \cdot$ „	n,06	$2{,}75 \cdot$ „	n,56
$8{,}51 \cdot$ „	n,07	$2{,}69 \cdot$ „	n,57
$8{,}32 \cdot$ „	n,08	$2{,}63 \cdot$ „	n,58
$8{,}13 \cdot$ „	n,09	$2{,}57 \cdot$ „	n,59
$7{,}94 \cdot$ „	n,10	$2{,}51 \cdot$ „	n,60
$7{,}76 \cdot$ „	n,11	$2{,}45 \cdot$ „	n,61
$7{,}59 \cdot$ „	n,12	$2{,}40 \cdot$ „	n,62
$7{,}41 \cdot$ „	n,13	$2{,}34 \cdot$ „	n,63
$7{,}24 \cdot$ „	n,14	$2{,}29 \cdot$ „	n,64
$7{,}08 \cdot$ „	n,15	$2{,}24 \cdot$ „	n,65
$6{,}92 \cdot$ „	n,16	$2{,}19 \cdot$ „	n,66
$6{,}76 \cdot$ „	n,17	$2{,}14 \cdot$ „	n,67
$6{,}61 \cdot$ „	n,18	$2{,}09 \cdot$ „	n,68
$6{,}46 \cdot$ „	n,19	$2{,}04 \cdot$ „	n,69
$6{,}31 \cdot$ „	n,20	$2{,}00 \cdot$ „	n,70
$6{,}17 \cdot$ „	n,21	$1{,}95 \cdot$ „	n,71
$6{,}03 \cdot$ „	n,22	$1{,}91 \cdot$ „	n,72
$5{,}89 \cdot$ „	n,23	$1{,}86 \cdot$ „	n,73
$5{,}75 \cdot$ „	n,24	$1{,}82 \cdot$ „	n,74
$5{,}62 \cdot$ „	n,25	$1{,}78 \cdot$ „	n,75
$5{,}50 \cdot$ „	n,26	$1{,}74 \cdot$ „	n,76
$5{,}37 \cdot$ „	n,27	$1{,}70 \cdot$ „	n,77
$5{,}25 \cdot$ „	n,28	$1{,}66 \cdot$ „	n,78
$5{,}13 \cdot$ „	n,29	$1{,}62 \cdot$ „	n,79
$5{,}01 \cdot$ „	n,30	$1{,}58 \cdot$ „	n,80
$4{,}90 \cdot$ „	n,31	$1{,}55 \cdot$ „	n,81
$4{,}79 \cdot$ „	n,32	$1{,}51 \cdot$ „	n,82
$4{,}68 \cdot$ „	n,33	$1{,}48 \cdot$ „	n,83
$4{,}57 \cdot$ „	n,34	$1{,}45 \cdot$ „	n,84
$4{,}47 \cdot$ „	n,35	$1{,}41 \cdot$ „	n,85
$4{,}37 \cdot$ „	n,36	$1{,}38 \cdot$ „	n,86
$4{,}27 \cdot$ „	n,37	$1{,}35 \cdot$ „	n,87
$4{,}17 \cdot$ „	n,38	$1{,}32 \cdot$ „	n,88
$4{,}07 \cdot$ „	n,39	$1{,}29 \cdot$ „	n,89
$3{,}98 \cdot$ „	n,40	$1{,}26 \cdot$ „	n,90
$3{,}89 \cdot$ „	n,41	$1{,}23 \cdot$ „	n,91
$3{,}80 \cdot$ „	n,42	$1{,}20 \cdot$ „	n,92
$3{,}72 \cdot$ „	n,43	$1{,}17 \cdot$ „	n,93
$3{,}63 \cdot$ „	n,44	$1{,}15 \cdot$ „	n,94
$3{,}55 \cdot$ „	n,45	$1{,}12 \cdot$ „	n,95
$3{,}47 \cdot$ „	n,46	$1{,}10 \cdot$ „	n,96
$3{,}39 \cdot$ „	n,47	$1{,}07 \cdot$ „	n,97
$3{,}31 \cdot$ „	n,48	$1{,}05 \cdot$ „	n,98
$3{,}24 \cdot$ „	n,49	$1{,}02 \cdot$ „	n,99

26. H_2SO_4 lyg. sv. ir konc. prie 15°

Lyg. svor.	Svorio %	Lyg. svor.	Svorio %	Lyg. svor.	Svorio %
1,005	0,95	1,315	40,93	1,625	70,85
1,015	2,30	1,325	42,08	1,635	71,70
1,025	3,76	1,335	43,20	1,645	72,55
1,035	5,23	1,345	44,28	1,655	73,40
1,045	6,67	1,355	45,35	1,665	74,24
1,055	8,07	1,365	46,41	1,675	75,08
1,065	9,47	1,375	47,47	1,685	75,94
1,075	10,90	1,385	48,53	1,695	76,76
1,085	12,30	1,395	49,59	1,705	77,60
1,095	13,67	1,405	50,63	1,715	78,48
1,105	15,03	1,415	51,66	1,725	79,36
1,115	16,36	1,425	52,63	1,735	80,24
1,125	17,66	1,435	53,59	1,745	81,12
1,135	18,96	1,445	54,55	1,755	82,00
1,145	20,26	1,455	55,50	1,765	83,01
1,155	21,55	1,465	56,43	1,775	84,02
1,165	22,83	1,475	57,37	1,785	85,10
1,175	24,12	1,485	58,28	1,795	86,30
1,185	25,40	1,495	59,22	1,805	87,60
1,195	26,68	1,505	60,18	1,815	89,16
1,205	27,95	1,515	61,12	1,821	90,20
1,215	29,21	1,525	62,06	1,823	90,60
1,225	30,48	1,535	63,00	1,825	91,00
1,235	31,70	1,545	63,85	1,827	91,50
1,245	32,86	1,555	64,67	1,829	91,90
1,255	34,00	1,565	65,65	1,831	92,43
1,265	35,14	1,575	66,53	1,833	92,97
1,275	36,29	1,585	67,40	1,835	93,56
1,285	37,45	1,595	68,26	1,837	94,25
1,295	38,61	1,605	69,13	1,839	95,00
1,305	39,77	1,615	70,00	1,841	96,38

27. Rūkst. H_2SO_4 lyg. svor. ir konc. prie 20^0

Lyg. svor.	SO_3 svorio %	H_2SO_4 svorio %	Lyg. svor.	SO_3 svorio %	H_2SO_4 svorio %
1,835	—	92,25	1,905	10,56	89,44
1,840	—	94,79	1,910	11,43	88,57
1,845	—	97,11	1,915	13,33	86,67
1,850	—	98,01	1,920	15,95	84,05
1,855	—	99,16	1,925	18,67	81,33
1,860	1,54	98,46	1,930	21,34	78,66
1,865	2,66	97,34	1,435	25,65	74,35
1,870	4,28	95,76	1,940	28,03	71,97
1,875	5,44	94,56	1,945	29,94	70,06
1,880	6,42	93,58	1,950	31,46	68,54
1,885	7,29	92,71	1,955	32,77	67,23
1,890	8,16	91,94	1,960	35,87	64,13
1,895	9,34	90,66	1,965	39,68	60,32
1,900	10,07	89,93	1,970	44,64	55,36

28. HCl lyg. sv. ir konc. prie 15^0

Lyg. svor.	Svorio %	Lyg. svor.	Svorio %	Lyg. svor.	Svorio %
1,000	0,16	1,075	15,16	1,145	28,61
1,005	1,15	1,080	16,15	1,150	29,57
1,010	2,14	1,085	17,13	1,152	29,95
1,015	3,12	1,090	18,11	1,155	30,55
1,020	4,13	1,095	19,06	1,160	31,52
1,025	5,15	1,100	20,01	1,163	32,10
1,030	6,15	1,105	20,97	1,165	32,49
1,035	7,15	1,110	21,92	1,170	33,46
1,040	8,16	1,115	22,86	1,171	33,65
1,045	9,16	1,120	23,82	1,175	34,42
1,050	10,17	1,125	24,78	1,180	35,39
1,055	11,18	1,130	25,75	1,185	36,31
1,060	12,19	1,135	26,70	1,190	37,23
1,065	13,19	1,140	27,66	1,195	38,16
1,070	14,17	1,142	28,16	1,200	39,11

29. HNO_3 lyg. sv. ir konc. prie 15^0

Lyg. svor.	Svorio %	Lyg. svor.	Svorio %	Lyg. svor.	Svorio %
1,005	1,00	1,205	33,09	1,405	66,40
1,010	1,90	1,210	33,82	1,410	67,50
1,015	2,80	1,215	34,55	1,415	68,63
1,020	3,70	1,220	35,28	1,420	69.80
1,025	4,60	1,225	36,03	1,425	70,98
1,030	5,50	1,230	36,78	1,430	72.17
1,035	6,38	1,235	37,53	1,435	73,39
1,040	7,26	1,240	38,29	1,440	74,68
1,045	8,13	1,245	39,05	1,445	75,98
1,050	8,99	1,250	39,82	1,450	77,28
1,055	9,84	1,255	40,58	1,455	78,60
1,060	10,68	1,260	41,34	1,460	79,98
1,065	11,51	1,265	42,10	1,465	81,42
1,070	12,33	1,270	42,87	1,470	82,90
1,075	13,15	1,275	43,64	1,475	84,45
1,080	13,95	1,280	44,41	1,480	86,05
1,085	14,74	1,285	45,18	1,485	87,70
1,090	15,53	1,290	45,95	1,490	89,60
1,095	16,32	1,295	46,72	1,495	91,60
1,100	17,11	1,300	47,49	1,500	94,09
1,105	17,89	1,305	48,26	1,501	94,60
1,110	18,67	1,310	49,07	1,502	95,08
1,115	19,45	1,315	49,89	1,503	95,55
1,120	20,23	1,320	50,71	1,504	96,00
1,125	21,00	1,325	51,53	1,505	96,39
1,130	21,77	1,330	52,37	1,506	96,76
1,135	22,54	1,335	53,22	1,507	97,13
1,140	23,31	1,340	54,07	1,508	97,50
1,145	24,08	1,345	54,93	1,509	97,84
1,150	24,84	1,350	55,79	1,510	98,10
1,155	25,60	1 355	56,66	1,511	98,32
1,160	26,36	1,360	57,57	1,512	98,53
1,165	27,12	1,365	58,48	1,513	98,73
1,170	27,88	1,370	59,39	1,514	98,90
1,175	28,63	1,375	60,30	1,515	99,07
1,180	29,38	1,380	61,27	1,516	99,21
1,185	30,13	1,385	62,24	1,517	99,34
1,190	30,88	1,390	63,23	1,518	99,46
1,195	31,62	1,395	64,25	1,519	99,57
1,200	32,36	1,400	65,30	1,520	99,67

30. H_3PO_4 lyg. sv. ir konc. prie 20^0

Lyg. svor.	Svorio %	Lyg. svor.	Svorio %	Lyg. svor.	Svorio %
1,0038	1	1,0884	16	1,216	35
1,0092	2	1,1008	18	1,254	40
1,0200	4	1,1134	20	1,293	45
1,0309	6	1,1263	22	1,335	50
1,0420	8	1,1395	24	1,379	55
1,0532	10	1,1529	26	1,426	60
1,0647	12	1,1665	28	1,515	70
1,0764	14	1,1805	30	1,619	80
				1,766	90

31. $HClO_4$ lyg. sv. ir konc. prie 15^0

Lyg. svor.	Svorio %	Lyg. svor.	Svorio %	Lyg. svor.	Svorio %
1,005	1,0	1,205	30,0	1,410	50,1
1,027	5,0	1,230	32,7	1,442	52,5
1,060	10,0	1,255	35,5	1,475	55,2
1,095	15,0	1,275	37,5	1,507	57,5
1,130	20,3	1,295	39,6	1,540	60,0
1,147	22,5	1,325	42,4	1,570	62,6
1,165	25,0	1,355	45,3	1,610	65,3
1,185	27,5	1,382	47,6	1,642	67,5
				1,675	70,2

32. CH_3COOH lyg. svor. ir konc. prie 20°

Lyg. svor.	Svorio %	Lyg. svor.	svorio %	Lyg. svor.	svorio %	Lyg. svor.	svorio %
0,9997	1	1,0336	26	1,0583	51	1,0699	76
1,0012	2	1,0348	27	1,0590	52	1,0700	77
1,0026	3	1,0360	28	1,0597	53	1,0700	78
1,0041	4	1,0372	29	1,0604	54	1,0700	79
1,0055	5	1,0383	30	1,0611	55	1,0699	80
1,0069	6	1,0394	31	1,0618	56	1,0698	81
1,0084	7	1,0405	32	1,0624	57	1,0696	82
1,0098	8	1,0416	33	1,0630	58	1,0694	83
1,0112	9	1,0426	34	1,0636	59	1,0691	84
1,0126	10	1,0437	35	1,0642	60	1,0688	85
1,0140	11	1,0448	36	1,0648	61	1,0684	86
1,0154	12	1,0458	37	1,0653	62	1,0679	87
1,0168	13	1,0468	38	1,0658	63	1,0674	88
1,0181	14	1,0478	39	1,0663	64	1,0668	89
1,0195	15	1,0488	40	1,0667	65	1,0660	90
1,0208	16	1,0498	41	1,0671	66	1,0652	91
1,0222	17	1,0507	42	1,0675	67	1,0643	92
1,0235	18	1,0516	43	1,0679	68	1,0632	93
1,0248	19	1,0525	44	1,0683	69	1,0620	94
1,0261	20	1,0534	45	1,0686	70	1,0606	95
1,0274	21	1,0543	46	1,0689	71	1,0589	96
1,0287	22	1,0551	47	1,0691	72	1,0570	97
1,0299	23	1,0559	48	1,0693	73	1,0549	98
1,0312	24	1,0567	49	1,0695	74	1,0525	99
1,0324	25	1,0575	50	1,0697	75	1,0497	100

33. H.COOH lyg. sv. ir konc. prie 20°

Lyg. svor.	Svorio %	Lyg. svor.	Svorio %	Lyg. svor.	Svorio %
1,0020	1	1,0538	22	1,1753	74
1,0045	2	1,0634	26	1,1819	78
1,0070	3	1,0730	30	1,1861	80
1,0094	4	1,0824	34	1,1997	82
1,0117	5	1,0920	38	1,1930	84
1,0142	6	1,1016	42	1,1977	86
1,0171	7	1,1109	46	1,2013	88
1,0197	8	1,1208	50	1,2045	90
1,0222	9	1,1296	54	1,2079	92
1,0247	10	1,1382	58	1,2118	94
1,0297	12	1,1474	62	1,2159	96
1,0346	14	1,1566	66	1,2184	98
1,0394	16	1,1656	70	1,2213	100
1,0442	18				

34. NaOH lyg. sv. ir konc. prie 15°

Lyg. svor.	Svorio %	Lyg. svor.	Svorio %	Lyg. svor.	Svorio %	Lyg. svor.	Svorio %
1,007	0,59	1,108	9,50	1,231	20,60	1,370	33,73
1,014	1,20	1,116	10,30	1,241	21,55	1,383	35,00
1,022	1,85	1,125	11,06	1,252	22,50	1,397	36,36
1,029	2,50	1,134	11,90	1,263	23,50	1,410	37,65
1,036	3,15	1,142	12,69	1,274	24,48	1,424	39,06
1,045	3,79	1,152	13,50	1,285	25,50	1,438	40,47
1,052	4,50	1,162	14,35	1,297	26,58	1,453	42,02
1,060	5,20	1,171	15,15	1,308	27,56	1,468	43,58
1,067	5,86	1,180	16,00	1,320	28,83	1,483	45,16
1,075	6,58	1,190	16,91	1,332	30,00	1,498	46,73
1,083	7,30	1,200	17,81	1,345	31,20	1,514	48,41
1,091	8,07	1,210	18,71	1,357	32,50	1,530	50,10
1,100	8,78	1,220	19,65				

35. KOH lyg. svor. ir konc. prie 15°

Lyg. svor.	Svorio 0/0	Lyg. svor.	svorio 0/0	Lyg. svor.	Svorio 0/0	Lyg. svor.	Svorio 0/0
1,007	0,9	1,116	13,8	1,252	27,0	1,424	40,9
1,014	1,7	1,125	14,8	1,263	28,0	1,438	42,1
1,022	2,6	1,134	15,7	1,274	28,9	1,453	43,4
1,029	3,5	1,142	16,5	1,285	29,8	1,468	44,6
1,037	4,5	1,152	17,6	1,297	30,7	1,483	45,8
1,045	5,6	1,162	18,6	1,308	31,8	1,498	47,1
1,052	6,4	1,171	19,5	1,320	32,7	1,514	48,3
1,060	7,4	1,180	20,5	1,332	33,7	1,530	49,4
1,067	8,2	1,190	21,4	1,345	34,9	1,546	50,6
1,075	9,2	1,200	22,4	1,357	35,9	1,563	51,9
1,083	10,1	1,210	23,3	1,370	36,9	1,580	53,2
1,091	10,9	1,220	24,2	1,383	37,8	1,597	54,5
1,100	12,0	1,231	25,1	1,397	38,9	1,615	55,9
1,108	12,9	1,241	26,1	1,410	39,9	1,634	57,5

36. NH_4OH lyg. svor. ir konc prie 15°

Lyg. svor.	NH_3 0/0	Lyg. svor.	NH_3 0/0	Lyg. svor.	NH_3 0/0
0,998	0,45	0,958	10,47	0,918	22,39
0,994	1,37	0,954	11,60	0,914	23,68
0,990	2,31	0,950	12,74	0,910	24,99
0,986	3,30	0,946	13,88	0,906	26,31
0,982	4,30	0,942	15,04	0,902	27,65
0,978	5,30	0,938	16,22	0,898	29,01
0,974	6,30	0,934	17,42	0,894	30,37
0,970	7,31	0,930	18,64	0,890	31,75
0,966	8,33	0,926	19,87	0,886	33,25
0,962	9,35	0,922	21,12	0,882	34,95

37. CH_3OH lyg. sv. ir konc. prie 15°

Lyg. svor.	Svorio %	Lyg. svor.	Svorio %	Lyg. svor.	Svorio %	Lyg. svor.	Svorio %
0,9973	1	0,9596	26	0,9165	51	0,8605	76
0,9954	2	0,9582	27	0,9145	52	8580	77
0,9937	3	0,9567	28	0,9125	53	8555	78
0,9920	4	0,9552	29	0,9104	54	8530	79
0,9903	5	0,9537	30	0,9084	55	8505	80
0,9886	6	0,9521	31	0,9063	56	8479	81
0,9870	7	0,9506	32	0,9042	57	8454	82
0,9855	8	0,9490	33	0,9021	58	8427	83
0,9839	9	0,9473	34	0,8900	59	8401	84
0,9824	10	0,9457	35	0.8979	60	8374	85
0,9809	11	0,9441	36	0,8956	61	8348	86
0,9795	12	0,9424	37	0,8934	62	8321	87
0,9780	13	0,9407	38	0,8912	63	8294	88
0,9766	14	0,9389	39	0,8889	64	8267	89
0,9752	15	0,9372	40	0,8866	65	8240	90
0,9738	16	0,9354	41	0,8843	66	8212	91
0,9724	17	0,9337	42	0,8820	67	8185	92
0,9710	18	0,9319	43	0,8807	68	8157	93
0,9696	19	0,9300	44	0,8774	69	8129	94
0,9681	20	0.9282	45	0,8751	70	8100	95
0,9667	21	0,9263	46	0,8727	71	8071	96
0,9653	22	0,9244	47	0,8703	72	8043	97
0,9639	23	0,9224	48	0,8679	73	8014	98
0,9625	24	0,9205	49	0,8655	74	7986	99
0,9611	25	0,9185	50	0,8630	75	7958	100

38. C_2H_5OH lyg. sv. ir konc. prie 15^0

Lyg. svor.	Svorio %	Lyg. svor.	Svorio %	Lyg. svor.	Svorio %	Lyg. svor.	Svorio %
0,9972	1	0,9628	26	0,9156	51	0,8575	76
0,9954	2	0,9614	27	0,9134	52	0,8551	77
0,9937	3	0,9599	28	0,9111	53	0,8527	78
0,9920	4	0,9584	29	0,9089	54	0,8502	79
0,9903	5	0,9568	30	0,9066	55	0,8478	80
0,9887	6	0,9552	31	0,9044	56	0,8453	81
0,9872	7	0,9536	32	0,9021	57	0,8428	82
0,9858	8	0,9519	33	0,8998	58	0,8403	83
0,9844	9	0,9501	34	0,8975	59	0,8378	84
0,9830	10	0,9483	35	0,8952	60	0,8353	85
0,9817	11	0,9465	36	0,8929	61	0,8327	86
0,9804	12	0,9446	37	0,8906	62	0,8302	87
0,9791	13	0,9427	38	0,8883	63	0,8276	88
0,9779	14	0,9408	39	0,8859	64	0,8249	89
0,9767	15	0,9388	40	0,8836	65	0,8223	90
0,9755	16	0,9368	41	0,8813	66	0,8196	91
0,9743	17	0,9348	42	0,8789	67	0,8169	92
0,9731	18	0,9328	43	0,8766	68	0,8141	93
0,9719	19	0,9307	44	0,8742	69	0,8113	94
0,9707	20	0,9286	45	0,8719	70	0,8085	95
0,9700	21	0,9265	46	0,8695	71	0,8056	96
0,9682	22	0,9243	47	0,8671	72	0,8027	97
0,9669	23	0,9222	48	0,8647	73	0,7997	98
0,9656	24	0,9200	49	0,8623	74	0,7967	99
0,9642	25	0,9178	50	0,8599	75	0,7935	100

39. Atominiai svoriai 1941 metams

Eil. Nr.	Pavadinimas	Ženklas	Atominis svoris	Eil Nr.	Pavadinimas	Ženklas	Atominis svoris
50	Alavas	Sn	118,70	54	Ksenonas	X	131,3
13	Aliuminis	Al	26,97	57	Lantanas	La	138,92
6	Anglis	C	12,00	3	Litis	Li	6,940
18	Argonas	Ar	39,944	71	Lutecis	Lu	175,0
33	Arsenas	As	74,91	12	Magnis	Mg	24,32
79	Auksas	Au	197,2	25	Manganas	Mn	54,93
7	Azotas	N	14,008	42	Molibdenas	Mo	96,0
56	Baris	Ba	137,36	11	Natris	Na	22,997
4	Berilis	Be	9,02	60	Neodimis	Nd	144,27
83	Bismutas	Bi	209,00	10	Neonas	Ne	20,183
5	Boras	B	10,82	28	Nikelis	Ni	58,69
35	Bromas	Br	79,916	41	Niobis	Nb	92,91
58	Ceris	Ce	140,13	76	Osmis	Os	191,5
55	Cezis	Cs	132,91	46	Paladis	Pd	106,7
17	Chloras	Cl	35,457	78	Platina	Pt	195,23
24	Chromas	Cr	52,01	59	Praseodimis	Pr	140,92
30	Cinkas	Zn	65,38	88	Radis	Ra	226.05
40	Cirkonis	Zr	91,22	86	Radonas	Rn	222
8	Deguonis	O	16 000	75	Renis	Re	186,31
66	Disprozis	Dy	162,46	45	Rodis	Rh	102,91
68	Erbis	Er	167,64	37	Rubidis	Rb	85,44
63	Europis	Eu	152,0	44	Rutenis	Ru	101,7
9	Fluoras	F	19,000	62	Samaris	Sm	150,43
15	Fosforas	P	31,02	34	Selenas	Se	78,96
64	Gadolinis	Gd	157,3	47	Sidabras	Ag	107,880
31	Galis	Ga	69,72	16	Siera	S	32,06
26	Geležis	Fe	55,84	14	Silicis	Si	28,06
32	Germanis	Ge	72,60	21	Skandis	Sc	45,10
80	Gyvsidabris	Hg	200,61	51	Stibis	Sb	121,76
72	Hafnis	Hf	178,6	38	Stroncis	Sr	87,63
2	Helis	He	4,002	82	Švinas	Pb	207,22
67	Holmis	Ho	163,5	81	Talis	Tl	204,39
49	Indis	In	114,76	73	Tantalas	Ta	180,88
77	Iridis	Ir	193,1	52	Teluras	Te	127,61
70	Iterbis	Yb	173,04	65	Terbis	Tb	159,2
39	Itris	Y	88,92	22	Titanas	Ti	47,90
53	Jodas	J	126,92	90	Toris	Th	232,12
48	Kadmis	Cd	112,41	69	Tulis	Tu	169,4
20	Kalcis	Ca	40,08	92	Uranas	U	238,14
19	Kalis	K	39,096	23	Vanadis	V	50,95
27	Kobaltas	Co	58,94	1	Vandenilis	H	1,0078
36	Kriptonas	Kr	83,7	29	Varis	Cu	63,57
				74	Volframas	W	184,0

Pasverta	Ieškoma	Faktorius
AgBr	Br	0,42556
„	HBr	0,4309
AgCl	Cl	0,24738
„	HCl	0,25442
„	KCl	0,5202
„	NaCl	0,4078
„	Ag	0,75262
„	Br	0,55756
„	$KClO_3$	0,85503
„	$NaClO_3$	0,74271
„	$KClO_4$	0,96665
„	$NaClO_4$	0,85433
AgJ	J	0,54054
„	HJ	0,5448
Al_2O_3	Al	0,53033
As_2S_3	As	0,60918
„	As_2O_3	0,80423
As_2S_5	As	0,48327
„	As_2O_5	0,74115
$BaSO_4$	Ba	0,58848
„	BaO	0,65701
„	S	0,13734
„	SO_2	0 27443
„	SO_3	0,34297
„	H_2SO_4	0,4201
$BaCrO_4$	Ba	0,54217
„	BaO	0,60532
„	Cr	0,2[illegible]523
„	Cr_2O_3	0,29995
„	CrO_3	0,39468
B_2O_3	B	0,31428
Bi_2O_3	Bi	0,89655
Bi_2S_3	Bi	0,8125
CaO	Ca	0,71464
$CaSO_4$	Ca	0,294[illegible]2
„	CaO	0,41189
„	$CaCO_3$	0,7351
$CdSO_4$	Cd	0.53919
„	CdO	0,61594
$Cd_2P_2O_7$	Cd	0,56357
„	CdO	0,6438
Co_3O_4	Co	0,7342
„	CoO	0,9335
$CoSO_4$	Co	0,3804
„	CoO	0,4836
CO_2	C	0,27223
Cr_2O_3	Cr	0,68421
„	CrO_3	0,31579
CuO	Cu	0,79891
Cu_2S	Cu	0,79861
„	CuO	0,99962
Fe_2O_3	Fe	0,6964
„	FeO	0,8998
H_2O	H	0,1119
HgS	Hg	0,8622
„	HgO	0,9300
KCl	K	0,52441
„	K_2O	0,63171
$KClO_4$	K	0,2822
„	K_2O	0,3999
„	KCl	0,5381
K_2SO_4	K	0,44875
„	K_2O	0,54057
„	KCl	0,85573
K_2PtCl_6	K	0,16028
„	KCl	0,30564
„	K_2O	0,19308
LiCl	Li	0,16367
„	Li_2O	0,35236
Li_2SO_2	Li	0,12625
„	Li_2O	0,27178

Pasverta	Ieškoma	Faktorius
$Mg_2P_2O_7$	Mg	0,21839
„	MgO	0,36207
„	P	0,27874
„	P_2O_5	0,63793
$Mg_2As_2O_7$	As	0,48274
„	As_2O_3	0,6373
„	As_2O_5	0,74034
Mn_3O_4	Mn	0,72027
„	MnO	0,93007
$Mn_2P_2O_7$	Mn	0,38691
„	MnO	0,49955
$MnSO_4$	Mn	0,3638
„	MnO	0,46977
MoO_3	Mo	0,66667
MoS_2	Mo	0,5996
NaCl	Na	0,39343
„	Na_2O	0,53028
Na_2SO_4	Na	0,32381
„	Na_2O	0,43644
$NiC_8H_{14}N_4O_4$	Ni	0,20316
„	NiO	0,25856
NH_3	N	0,82247
„	NH_4Cl	3,1409
„	HNO_3	3,69954
„	N_2O_5	3,17072
NH_4Cl	NH_3	0,31839
„	HNO_3	1,17786
„	N_2O_5	1,0095
$(NH_4)_2PtCl_6$	N	0,06286
„	NH_3	0,07643
„	NH_4Cl	0,24004
„	HNO_3	0,28274
$(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$	P	0,01638
„	P_2O_5	0,03753
NO	N_2O_5	1,79973
„	HNO_3	2,0999
„	N_2O_3	1,26657
$PbCl_2$	Pb	0,7450
„	PbO	0,80225
PbO_2	Pb	0,86622
„	PbO	0,9311
$PbSO_4$	Pb	0,68324
„	PbO	0,7360
$PbCrO_4$	Pb	0,64109
„	PbO	0,69059
Pt	N	0,14281
„	NH_3	0,17364
„	NH_4Cl	0,54527
„	HNO_3	0,64225
„	N_2O_5	0,55045
Sb_2S_3	Sb	0,71727
„	Sb_2O_3	0,85837
„	Sb_2O_5	0,95244
Sb_2S_5	Sb	0,6030
Sb_2O_4	Sb	0,79221
„	Sb_2O_3	0,94805
„	Sb_2O_5	1,05195
SiO_2	Si	0,46932
SnO_2	Sn	0,78766
TiO_2	Ti	0,6005
V_2O_5	V	0,56044
WO_3	W	0,7931
ZnO	Zn	0,80337
$Zn \cdot NH_4PO_4$	Zn	0,36631
„	ZnO	0,45598
$Zn_2P_2O_7$	Zn	0,42891
„	ZnO	0,53389
ZnS	Zn	0,67094
„	ZnO	0,83516
ZrO_2	Zr	0,73899

ŽODŽIŲ RODYKLĖS

Skaičiais pažymėti puslapiai

Acetato metodas 287, 292
Acto rugšties nustatymas 133
„ rūgštis 133, 379
Adsorbcija 29, 48
Agresyvus CO_2 353
Akumuliatoriai 82
Alavo atskyrimas nuo Pb, Cu, Zn 208
„ dioksido valymas 209
„ ir fosforo lydiniai 232
„ nustatymas druskose 68, 156
„ „ lydiniuose 209, 231, 232, 235
Alavo, stibio ir arseno lydiniai 237
Aliuminio atskyrimas 292, 302
„ blokas 71
„ lydiniai 223, 227
„ nustatymas:
— druskose 60
— lydiniuose 229
— mineraluose 280, 295, 302
Alkalimetrija ir acidimetrija 109
Amoniakas 9, 381
Amoniakinis azotas 363
Amoniako koncentracija 9, 381
„ nustatymas:
— amonio druskose 194
— kolorimetriškai 185
— tūrio metodu 133
Amoniako valymas 281
Amonio atskyrimas nuo natrio 305
„ druskos 143, 194
„ druskų pašalinimas 283
„ karbonato nustatymas 136
Amorfinės nuosėdos 59
Anglies dioksido gaminimas 10
„ „ nustatymas 190, 283
„ disulfidas 68
„ nustatymas 247
Antimonitas 325
Antrinė srovė 76
Antvoltažis 78
Apverstas piltuvas 5
Argentometrija 165
Arsenatų nustatymas 57
Arsenitų nustatymas 69, 162
Arseno atskyrimas 238
Arseno nustatymas:
— druskose 57, 69, 156
— lydiniuose 237
— mineraluose 323
Arseno piritas 324
Atominiai svoriai 384
Atskaitymas 98
Auripigmentas 322
Azoto rūgštis 9, 377
„ rūgšties nustatymas 130, 196
„ trąšos 363

Babitas 233
Baltiminis azotas 363
Bario atskyrimas nuo stroncio ir kalcio 341
Bario nustatymas 49
Baziniai acetatai 292
Beer'o dėsnis 173
Bendras kietumas 359
Bendras CO_2 kiekis 353
Bichromatų nustatymas 161
Bismuto nustatymas 241
Biuchnerio piltuvas 128
Biuretės 101
Boksitas 294
Borakso nustatymas 136
Boro rūgšties nustatymas 134, 309
„ stiklas 309
Bromidų nustatymas 62, 170
Bromo atskyrimas nuo jodo 343
„ nustatymas 163
„ vandenilio nustatymas 130
„ vanduo 334
Bronzos analizė 208
Bulanžeritas 326
Burnonitas 326

Cementas 299
Cerusitas 286

Chalkopiritas 315
Chloro nustatymas 163
Chloridų nustatymas 62, 167, 169, 170
Chromatų nustatymas 161
Chromitas 296
Chromo atskyrimas 287
„ nikelis 270
„ nustatymas:
– kolorimetriškai 260
– lydiniuose 258, 269, 273
– mineraluose 296
Chromo plienas 256
„ silikatai 312
Cilinderių kalibravimas 100
„ patikrinimas 101
Cimmermann'o Reinhardt'o metodas 291
Cinkitas 339
Cinko atskyrimas nuo mangano 221, 339
Cinko nustatymas:
– druskose 56, 74, 92
– elektrolize 92, 205, 219
– lydiniuose 204, 218, 221
Cinoberis 321
Citratas 365
CO_2 tirpingumas 350
CO_2 titravimo pataisos 352

Daugiabazės rūgštys 112, 126
Deguonies nustatymas 199
Deward'o lydinys 223
Disociacijos konstantos 116
Dimetilis glioksimas:
– alkoholinis 58, 218
– amoniakinis 257
– šarminis 272
Dolomitas 279
Drėgmė 43
Druskos 113
Druskos rūgštis 9, 376
Druskos rūgšties nustatymas 130
Duomenų apskaičiavimas 40, 106
Duraliuminis 223, 224
Dvivalentės geležies nustatymas 178, 289
Džiovinimas 5

Ekvivalentingumas 102, 106
Ekvivalentinis taškas 103, 117, 120
Elektrodai 83
Elektrolitų nuosėdos 19
Elektrolitų tirpingumas 19
Elektrovaros jėga 76
Elektrolizė 75
Elektrolizuojami tirpalai 84
Eška's metodas 334
Etilo alkoholis 383

Faktoriai 42, 385
Filtrai be pelenų 33
„ popieriniai 33
„ porceleniniai 35
„ stikliniai 35
Filtravimas 35
Filtravimo tigliai 35
Fenolftaleinas 120
Ferosilicis 263
Fosfatų nustatymas:
– kolorimetriškai 184
– svoro metodu 53, 249, 355, 367
– tūrio metodu 171
Fosforinė bronza 210
Fosforo nustatymas lydiniuose 211, 249
„ rūgšties nustatymas 134
„ rūgštis 378
„ trąšos 364
Franklinitas 339

Galenitas 319
Garinimas 4
Garnieritas 312
Gay-Lussac'o metodas 167
Geležies alūnas 168
Geležies atskyrimas:
– nuo aliuminio 302
– nuo Mn, Zn, Ni, Co, Ca, Mg 287
Geležies nustatymas:
– druskose 59, 91, 153, 291
– elektrolize 91
– kolorimetriškai 178, 179, 180
– lydiniuose 220, 228, 249, 291
– mineraluose 280, 291, 318, 324
– tūrio metodu 153, 291, 349
Geležies lydiniai 243
„ oksidai 289
„ špatas 287
Geležis 244

Gipsas 335
Gyvsidabrio nustatymas 67, 321
Gooch'o tiglis 34
Gram-ekvivalentas 102
Granitas 306
Granatas 312
Griess'o reagentas 188
Griežtumas 2

Halogenidų nustatymas 62
Halogenų atskyrimas 343
„ vandeniliai 130
Hehner'io cilinderiai 177
Hematitas 289
Hidrazino nustatymas 133
Hidrokarbonatų nustatymas 135, 136
Hidroksidų atsiradimas 24
„ nuosėdos 23
Hidroksilamino nustatymas 133
Hidroksilo ionų koncentracija 24, 109, 111
Hidrolizė 114
Hidrolizės konstanta 114
[H+] perskaičiavimas į P_H 111, 374

Ilmenitas 336
Indikatoriai 116, 168
Indikatoriaus pasirinkimas 120
Indikatoriaus spalvos pasikeitimo intervalas 118
Indų valymas 7
Indų patikrinimas 98
Ionizacijos potencialas 77
Įtampa 76
Išlydžio potencialas 76
Išskyrimo zona 78

Jodidų nustatymas 62, 170
Jodo atskyrimas nuo bromo 343
Jodometrija 157
Jodo nustatymas 161
Jodo valymas 159
Junginiai 369

Kadmio nustatymas 242
Kaitinimas 6
Kalcio atskyrimas nuo magnio 281, 285
„ druskų nustatymas 154
„ ir magnio karbonatai 279
Kalcio nustatymas:
— druskose 52, 154
— mineraluose 281
— trąšose 361
— tūrio metodu 154, 284
Kalio atskyrimas nuo natrio 302, 304
„ karbonato nustatymas 136
„ nustatymas 302, 305
„ permanganatas 150
„ trąšos 361
Kalkakmenis 279
Karbonatai 136, 278, 351
Karbonatinis CO_2 353
Karbonato valymas 127
Ketus 244
Kilindritas 329
Kipp'o indas 11
Kjehldal'io metodas 363
Kobalto nustatymas 90, 259
„ sulfidai 329
Kolbų kalibravimas 100
„ patikrinimas 101
Kolorimetrija 173
Kolorimetrinio nustatymo eiga 178
Kompleksiniai ionai 91, 272, 336
Koncentracija 8
Krakmolas 157
Kreida 279
Kristalinės nuosėdos 47
Kupferonas 271

Laboratorinės manipuliacijos 4
Lakmus 118, 127
Lydinių analizė 201

Magnalis 223, 224
Magnetitas 289
Magnezitas 284
Magnio atskyrimas nuo kalcio 281, 285
„ karbonatas 284
„ mišinys 57, 365
„ nustatymas:
— druskose 54, 146
— lydiniuose 225
— mineraluose 282
Malachitas 286
Mangano atskyrimas nuo cinko 221, 339

Mangano nustatymas:
— druskose 45, 55, 72
— lydiniuose 220, 246, 251, 257, 274
— mineraluose 251, 288
Mangano plienas 256
„ silikatai 312
Marguerito metodas 153
Masių veikimo dėsnis 19, 25, 109
Matavimo indai 96
Medžiagos pasvėrimas 17
Metalų atskyrimas 80
„ išskyrimas 79
„ sulfidai 64
Metilo alkoholis 382
Metiloranžas 119
Mineralų analizė 276
Misingio analizė 203
Mohr'o druska 270
„ metodas 169
Molibdato metodas 249
Molibdeno nustatymas 265
„ plienas 265
Molis 306

Natrio karbonato nustatymas 136
„ „ valymas 127
„ nustatymas 44, 45, 46, 136
Natrio šarmai 380
Nerūdijantis plienas 256
Nesslerio reagentas 185
Netirpios dalys 280
Neutralinimo metodai 109
Nikelio atskyrimas nuo cinko 219
Nikelio lydiniai 214, 219
„ nustatymas:
— druskose 58, 90
— elektrolize 90, 217
— kolorimetriškai 259
— lydiniuose 216, 218, 219, 257, 272
Nikelio plienas 256
„ silikatai 312
„ sulfidai 332
„ ir vario lydiniai 216
„ „ elektrolizė 217
„ „ ir cinko lydiniai 217
„ „ „ elektrozė 219
Nitratinis azotas 363
Nitratų nustatymas 186, 196
Nitritų nustatymas 153, 187
Normalingumas 102
Normalinis potencialas 77
Nuosėdoms statomi reikalavimai 29
Nuosėdos 19
Nuosėdų deginimas 39
„ džiovinimas 39
„ filtravimas 36
„ kaitinimas 40
„ perplovimas 37
„ redukavimas 40
„ tinkamumas 28
„ tirpingumas 21
Nuostolis kaitinant 44
Nulinė padėtis 13
Nusėdinimas tirpalu 30
„ sieros vandeniliu 31
Nusėdinimo metodai 165
Nustatymai absorbuojant dujas 190
„ be nusėdinimo 43

Oksalatų nustatymas 152
Oksalo rūgštis 152
Oksidacija 102
Oksidai 278
Oksidometrija 149
Organinės medžiagos 356

Paklaidos 103
Pastovus kietumas 359
„ svoris 38
Pasvarėliai 14
Pašaliniai elektrolitai 22
Pasvarėlių patikrinimas 17
Pašalinamasis kietumas 358
Perchloro rūgštis 378
Perjodato metodas 251
Permanganato nustatymas 151
Perdruskų nustatymas 164
Peroksidų nustatymas 164
Perplovimas 37
P_H 24, 109, 111
Pipetės 101
Piritas 314
Pirminė srovė 76
Pirofosfatai 53

Platinato metodas 304
Platininiai elektrodai 83
Platininių indų valymas 8
Plienas 244
P_2O_5 tirpus vandenyje 364
„ „ citrinos rūgštyje 366
Poliarizacija 76
Popieriniai filtrai 33
Potencialų skirtumas 76
Praskiedimo metodas 176
Precizinės svarstyklės 12
Pusiau praskiestas 8

Realgaras 322
Redukavimas:
— alavo dichloridu 291
— cinku 154
— sieros vandeniliu 154
Rodanidų nustatymas 168
Rodonitas 312
Rosé lydinys 240
„ metodas 66
Rūgščių koncentracija 9, 375—380
„ mišiniai 126
„ nustatymas 130
Rūgštyse netirpstantieji silikatai 306
„ „ tirpstantieji silikatai 299
Rūkstanti sieros rūgštis 376

Sausos liekanos 349
Seignet'o druska 185
Sfaleritas 316
Sidabro atskyrimas nuo kitų metalų 215
„ lydiniai 214
„ nustatymas:
— elektrolize 89, 215
— svorio metodu 61, 215, 252
— tūrio metodu 167, 168
Sieros nustatymas:
— kolorimetriškai 254
— lydiniuose 206
— mineraluose 316, 318, 322, 323, 324, 328, 334, 301
Sieros rūgštis 130, 375
„ vandenilio gaminimas 10
„ vandenilio nustatymas 162
Silicio nustatymas 224, 245, 262, 268, 271
Silicio dioksido nustatymas 290, 300, 338
Silikatų analizė 297, 310
„ sudėtis 298
Silpna rūgštis 112, 133
Silpni šarmai 133
Skilimo potencialas 76
Skruzdžių rūgštis 380
„ rūgšties nustatymas 133
Sluoksnių lyginimo metodas 176
Spalvos intensyvumas 175
Spalvotų lydinių analizė 201
Specialūs stiklai 308
Srovė 80
Srovės šaltiniai 81
„ tankumas 81
Stibio atskyrimas 239
„ nustatymas:
— druskose 70, 156
— lydiniuose 234
— mineraluose 326
Stiklas 306
Stiprios rūgštys 130
Stiprūs šarmai 130
Stroncio atskyrimas ir nustatymas 342
Sulfatų nustatymas 47
Sulfidai 64, 313, 354
Sulfidų konstantos 27
„ nuosėdos 25
„ sudėtis 313
Sunkieji lydiniai 230
Sunkiųjų metalų oksidai, hidroksidai ir karbonatai 147
Svareliai 14
Svėrimo taisyklės 13
Svorio analizė 16

Šarmai 113
Šarminių metalų:
— chloridai 44
— druskos 135
— hidrokarb. ir karb. mišinys 140, 142
— hidroksidai 46, 132
— karbonatai 46
— karbonatų ir hidroks. mišinys 136, 138
— nustatymas 136, 140, 142, 301, 307

— oksidai 46, 132
— sulfatai 45, 147
Šarmų nustatymas 130
Šeelitas 338
Šildymas 4
Štandartai 104
Štandartinės medžiagos 128
Štandartinis bromatas 155
„ chloridas 167
„ fosfatas 171
„ jodas 159
„ karbonatas 127
„ oksalatas 150
„ sidabras 165
Štandartų eilės metodas 175
Šulte's metodas 252
Švino atskyrimas nuo Cu, Zn, Ni, Mn, Fe ir t. t. 206
Švino dažai 286
„ ir alavo lydiniai 231
„ karbonatas 286
„ nustatymas:
— druskose 50, 93
— elektrolize 93
— kolorimetriškai 181, 183
— lydiniuose 206
— mineraluose 327
Švino stiklas —

Tetraedritas 333
Tigliai 35
Tikslumas 2
Tiodruskos 333
Tiosulfatų nustatymas 160
Tirpalai 101
Tirpalų ekvivalentingumas 106
„ gaminimas 8
Tirpingumas 19, 21
Tirpingumo sandauga 20
Tirpinimas 18
Titano atskyrimas 287
„ nustatymas 295, 311
Titravimas 104
Titruoti tirpalai 129
Trąšos 359
Trąšų sudėtis 360
Trumpas sujungimas 82
Tūrio analizė 95

Užsiteršimas 28

Valentingumas 102
Vanadžio nustatymas 264
„ plienas 261
Vandenilio gaminimas 10
„ ionų koncentracija 24, 109, 111
„ peroksido nustatymas 152, 188, 198
Vandens analizė 346
„ garų spaudimas 198
„ kietumas 357
„ nustatymas 192
„ sudėtis 347
Varder'io metodas 138, 142
Vario atskyrimas nuo Zn, Ni, Fe ir t.t. 203, 205, 216, 217
Vario, cinko ir švino lydinių elektrolizė 208
Vario ir cinko lydinių elektrolizė 205
„ lydiniai 202, 206, 208, 210, 212
„ nustatymas:
— druskose 63, 64, 66, 85, 87, 88
— elektrolize 85, 87, 88, 205
— kolorimetriškai 183, 227
— lydiniuose 203, 227, 228
— tūrio metodu 206
Vienbazinė rūgštis 112
Vieno štandarto metodas 176
Volhard'o metodas 168, 170
Volhard'o—Wolf'o metodas 246
Volastonitas 299
Volframitas 338
Volframo nustatymas 262, 338
„ plienas 261

Wood'o lydinys 242

Žemės šarminių metalų:
— atskyrimas 340
— druskos 145, 146
— hidroksidai 132
— oksidai 132

PERIODINĖ ELEMENTŲ SISTEMA

Periodai	O	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
		1 H 1,0078									
1	**2** He 4,002	**3** Li 6,940	**4** Be 9,02	**5** B 10,82	**6** C 12,00	**7** N 14,008	**8** O 16,0000	**9** F 19,00			
2	**10** Ne 20.183	**11** Na 22,997	**12** Mg 24,32	**13** Al 26,97	**14** Si 28,06	**15** P 31,02	**16** S 32,06	**17** Cl 35,457			
3	**18** A 39,994	**19** K 39,096	**20** Ca 40,08	**21** Sc 45,10	**22** Ti 47,90	**23** V 50,95	**24** Cr 52,01	**25** Mn 54,93	**26** Fe 55,84	**27** Co 58,94	**28** Ni 58,69
		29 Cu 63,57	**30** Zn 65.38	**31** Ga 69,72	**32** Ge 72,60	**33** As 74,91	**34** Se 78,96	**35** Br 79,916			
4	**36** Kr 83,7	**37** Rb 85,44	**38** Sr 87,63	**39** Y 88,92	**40** Zr 91,22	**41** Nb 92,91	**42** Mo 96,0	**43** Ma	**44** Ru 101,7	**45** Rh 102,91	**46** Pd 106,7
		47 Ag 107,880	**48** Cd 112,41	**49** In 114,76	**50** Sn 118,70	**51** Sb 121,76	**52** Te 127,61	**53** I 126,92			
5	**54** Xe 131,3	**55** Cs 132,91	**56** Ba 137,36	**57—71** Retosios žemės	**72** Hf 180,70	**73** Ta 180,88	**74** W 184,0	**75** Re 186,31	**76** Os 191,5	**77** Ir 193,1	**78** Pt 195,23
		79 Au 197,2	**80** Hg 200,61	**81** Tl 204,39	**82** Pb 207,22	**83** Bi 209,00	**84** Po 210	**85** —			
6	**86** Rn 222	**87** —	**88** Ra 226,05	**89** Ac 227	**90** Th 232,12	**91** Pa 231	**92** U 238,14				

Retosios žemės:	**57** La 138,92	**58** Ce 140,13	**59** Pr 110,92	**60** Nd 144,27	**61** — —	**62** Sm 150,43	**63** Eu 152,0	**64** Gd 177,3	**65** Tb 159,2	**66** Dy 162,46	**67** Ho 163.5	**68** Er 167,64	**69** Tu 169,4	**70** Yb 173,04	**71** Lu 175